和達三樹・薩摩順吉　編

物理のキーポイント●3

キーポイント　熱・統計力学

相沢 洋二

岩波書店

編集にあたって

大学の理工系学部において，どうしても修めなければならない基礎科目の１つに物理がある．人によっては，大学に入ったとたん物理が難しくなったと感じる人がいる．数学をやっているようだという人もいる．また，高校では物理をとっていなかったのでさっぱり理解できないという人もいる．とどのつまり，物理は私には縁遠いものだから，適当に勉強しておいて単位だけとればいいと判断してしまう学生も多い．ところが，そういう人は専門分野を勉強するときに後悔することになる．

物理が必修の基礎科目になっている理由は，理工学のどの分野においても物理の知識と考え方が必要だからである．たとえば，力学は構造物の性質を考えるときの基本となるものであり，電磁気学は物体の電気的特性を扱う際に不可欠の知識である．また，その名が示すように，熱・統計力学は熱的現象の議論に欠かせず，連続体力学は水の流れのように連続しているとみなせるものの運動を議論する際の基礎である．さらに，量子力学はスケールがきわめて小さな現象を扱う場合に，どうしても考慮しなければならない学問である．

化学や生物など物理以外の理学，また幅広い工学において，物理の知識をそれほど必要としない時期もあった．しかし，科学技術の進歩によって，どのような分野においても物理的な考え方が要求されるようになった．いまや，私は化学を専門とするから物理はいらない，物理とは関係のない工学を専攻する，ということはありえないのである．

このような状況の中で，本シリーズ「物理のキーポイント」は，物理を理解したいのだが，どの本を読んでもわかったためしがないという人たちのために刊行されたものである．

標準的な物理の教科書は，必要な内容をすべて示すために，たくさんの公式や事実が並んでいることが多い．また，一般性を強調するあまり，かしこまった定義をしたり，高度な数式をひんぱんに用いたりしているため，どうしてもとっつきにくい．

本シリーズではすべての事柄を網羅するという立場はとらない．また，教科書のような章・節といった体裁もとらない．そのかわりに，理工系の学生が最初に出会う素朴な疑問から出発して，ここが大切だ，この点がわかりにくいというポイントにテーマを絞る．そして，各ポイントはときによってはくどいほど説明を加える．説明はできるだけやさしくするように心がけているが，決して物理の本質はおろそかにしない．さらに，本文の理解を助け，かつ実践に役立つ例題が随所に挿入されている．

本シリーズは，好評を持って迎えられた「理工系数学のキーポイント」の姉妹シリーズである．前シリーズと同様，執筆者自身の学習体験に基づいた難所・要所が解説されているのも特徴の一つである．執筆者はすべて第一線の物理研究者であり，日頃の研究・教育で培われた物理の考え方が，キーポイントを選び説明する際に，十分に反映されている．

本シリーズを勉強して，物理のポイントをしっかり押さえることができれば，あとは驚くほど理解が進むにちがいない．さらに高度な内容の本を読んだり，難しい講義をきく際にも非常に気が楽になるであろう．物理を好きになりたい人，物理が好きだけどなかなか問題が解けない人，物理を何から勉強してよいかわからない人，物理をもう一度やり直したい人も，ぜひこのシリーズで基礎的な事柄を修得して，物理を学ぶ楽しみをつかんでほしい．

このシリーズは，

1. キーポイント　力学
2. キーポイント　電磁気学

3. キーポイント　熱・統計力学

4. キーポイント　連続体力学

5. キーポイント　量子力学

の全5冊で構成されている．物理のすべての分野を尽くしているわけではないが，物理を使う立場にたったとき，欠かすことのできないものが選ばれている．また，高度な課題にもつながるように内容が工夫されている．各冊はそれぞれ1つの分野にまとめられており，上に掲げた順に読み進める必要はない．また，各冊のポイントは独立しているので，興味ある部分から読み始めてもよい．さらに，各冊とも大学1年あるいは2年程度の学力で読めるように配慮されている．

編者は，「物理のキーポイント」をまとめるにあたって，全冊の原稿を読み，執筆者にこと細かく注文をつけた．いったんできあがった原稿を書き直すという作業はきわめて気の滅入るものである．それにもかかわらず，快く改稿していただいた執筆者全員に感謝する．また，執筆者相互間の意見交換を頻繁に行うとともに，岩波書店編集部吉田宇一氏からも貴重な見解を数多くいただいた．このシリーズが読者諸君の役に立つものとなるならば，それはひとえにこのような努力によるものである．今後，読者諸君の意見も取り入れ，なおいっそうの改良を加えていきたい．

1995年8月

編者　和達三樹
薩摩順吉

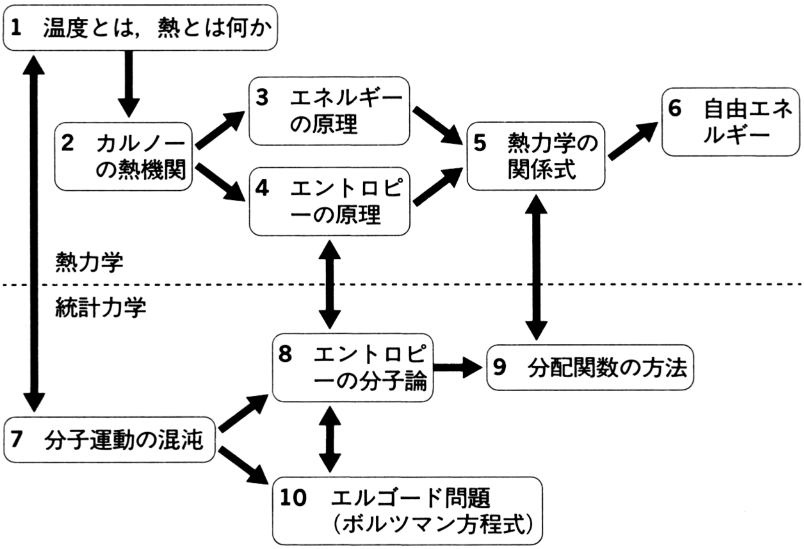
まえがき

本書は熱力学・統計力学をはじめて学ぶ際に生じるいくつかの疑問を読者とともに一緒に考えてゆくための自習書である．

ポイント の内容は大学2年生向けの講義に相当する部分から取り上げた．構成は最初の六つを熱力学にあて，残りを統計力学から選んだ．とくに前半の熱力学の部分は，大学1年生からも読める内容である．前の ポイント を読んだことを一応の前提にして，次の ポイント を書いているが，とくに順番を追う必要はない．その都度，気が向いたときに関連するところを読んでいただけたらと思う．

各 ポイント は次ページの図のような相互の関係になっている．熱力学はエネルギー原理とエントロピー原理に基礎を置き，それだけで完結した理論体系であることを強調してまとめた．また統計力学の各 ポイント は，多粒子系の力学だけから熱力学を完全に導き出すという方針でまとめた．いわゆる平衡状態の統計力学しか書く余裕がなかったが，最後の ポイント 10 で非平衡状態を扱う統計力学の考え方に一般的にふれることにした．

物理学では，どの分野でもそうであるが，常に疑問をもちながら基礎から順に理解を進めてゆくことが大切である．基礎が曖昧であると，単に公式を機械的にあてはめて使うだけのことしかできなくなってしまう．それでは自分で新しい問題を見つけて，筋道をたてて解決してゆく作業，つまり研究という作業に必要な力はいつまでたっても身につかないことになる．ぜひ勉強の過程でも何かの疑問に出会ったら基礎に戻って考え直してみる



ようにしてほしい．疑問をもつということはあたりまえのことであり，むしろ好ましい．疑問というものは順番どおりには湧き出してこないものであり，たとえば応用問題を解いているとき，突然に基礎的な概念に疑問を生じることもしばしばあるわけである．そんなときにも本書を手にして頂ければ，何かしら役に立つことがあろうかと思う．

本書で使っている数式の表現で，若干の抵抗を感じるところは，おそらく全微分，偏微分，およびディラックのデルタ関数だけであると思う．前半の熱力学の部分で使う全微分，偏微分の記法は，物理量を表現する約束だと思って読んで頂きたい．また，それらの間の関係を示すストークスの定理も，最初に読むときは飛ばして，ストーリーの大筋がのみこめた後で，そこに戻って“そうか”と納得して頂ければ十分である．

後半の統計力学の部分では，物理的な拘束条件の考え方をはっきり示す意味で，あえてディラックのデルタ関数をくり返し用いることとした．そうすることで，デルタ関数の使い方にも慣れることができるし，さらにきちんと式で表現しておくことによってぼんやりとした理解に不満をもつこともなくなると考えたからである．

偏微分やデルタ関数については，大学2年生までに習うものであるから，習いたての知識を使ってみるという気持で数式を追い，むしろそれから得られる結論をゆっくり吟味してほしい．その他にも役に立ちそうな，少し長めの計算は“囲みコラム”として挿入したので参考にして頂きたい．

本書の執筆をすすめて下さった和達三樹氏，薩摩順吉氏，ならびに記述の細部にまでわたって具体的な助言をして下さった岩波書店の吉田宇一氏に心からお礼を申し上げたいと思います．

1996年5月

相沢洋二

目　次

〈囲みコラム〉

装幀＝万膳　寛

ポイント 1

温度とは，熱とは何か

ものにふれると温かさや冷たさがわかる．これはとりたてて言うほどの経験ではないが，なぜものには温かいものと冷たいものがあるのだろうか．そんな素朴な疑問をつきつめてゆくと，そこには日頃何げなく経験している熱の法則が浮かび上がってくる．熱に関する経験事実を整理して，自然の原理や物質の性質を深く知ってゆこうとするのが熱学である．温度と熱は熱学の勉強で最初に出会う基本的な物理量である．

この ポイント では経験事実を整理する概念としての熱と温度について学ぶ．温度や熱はどのように計量されるのか．少し歴史的な事情にも遡り，基本的な知識や考え方を整理しよう．

近代の合理主義

我々が自然の不思議に出会ったとき普通にとられる解決方法について始めに述べておこう．今日，一般に科学的と言われる方法の一つは，自然現象を計量化して理解する立場である．意図的に自然にはたらきかけて，計量した結果を整理して表現する態度はガリレイの時代に始まったと言われる．ガリレイはピサの斜塔から重い玉と軽い玉を落とし同時に地面に着くことを見せたと伝えられている．これによって物体は一定の重力加速度をもつことが発見された．

またパスカルはトリチェリーの真空(図1.1)を山のふもとから頂上にむかって観察し，大気の圧力と真空の存在を明確に示したと言われる．真空ポンプの技術をいくら改良しても，ほぼ10 m以上の深い井戸からは水をくみ出せないという経験事実がその大気圧の発見によって美事に説明されたのである．真空と大気圧の発見はその後の熱学の発展にとって欠くことのできないものでもあった．

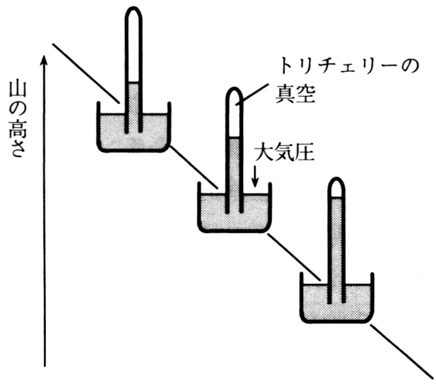


図1.1　トリチェリーの真空

このように計量化して実験や観察をする精神は測定技術の改良をうながしながら進歩する近代科学の出発点の一つである．

また同時期に現われたベーコンの経験主義も，それまでの思弁的な自然

理解から自然科学を独立させるのに大きな役割を果した．それは現象の本質の理解と現象の正確な記述をひとまず分離して進める帰納的方法論を誕生させた．それによれば，いきなり現象の本質をつきとめることはできないにしても，精密な観察を積み上げることによって自然の正しい姿に近づくことができる．科学的な創造作業は事実と仮説の間のあいまいな境界線上で進められることがしばしばある．したがって仮説の検証という積極的な役割を忘れてはならない．

計量主義，経験主義と並んでその後の自然科学に受け継がれてゆくもう一つの大きな潮流に機械論的自然観がある．デカルトによって強く主張されたその考え方によれば，自然はゼンマイ仕掛けの時計のような自動機械である．それを理解するには，ゼンマイ，ネジ，歯車，針，文字板など各部分ごとに分けて，その各々の構造と相互の関係を明らかにすることが必要である．このように部分要素に分解して自然の全体を理解する態度は要素還元主義と呼ばれるもので，分析的科学方法論として後世に大きな影響を与えている．もうそれ以上に分解されない単位部分をかりに原子と呼ぶことにすれば，自然現象は原子の法則に還元されることになるであろう．

ここで掲げた**計量主義**，**経験主義**，**要素還元主義**の三つは，近代科学の誕生期のシナリオとして指摘される代表的なものである．もちろんその三つだけがとりわけ大切であると言うつもりではない．しかし，敢えてこの三つを最初に掲げたのは，これから勉強する知識の整理に役立てて頂きたいためである．実際，熱学と統計力学の発展の中にもそれらの精神をはっきり読み取れると思う．

経験温度

温かさ・冷たさの目安である**温度**を計量する装置はやはりガリレイの時代に作られた(図 1.2)．最初の温度計は気体の膨張を利用する気体温度計である．トリチェリーの真空の部分に少量の気体を入れておき，その体積の変化を温度として読む簡単なものであった．気体温度計の理屈は，

気体は熱くなると膨張する

という良く知られた経験法則を利用する．液体や固体も熱くなると膨張するものが多い．気体の代りに温度計物質として水銀やアルコールなどの液体の膨張を利用するのが液体温度計である．いずれの場合も温度計物質の体積の膨張を正確に測る工夫をして温度計の改良は進められた．とくに気体温度計がすばらしい発明であったことは後に述べるボイル-シャルルの法則と理想気体のところで明らかになるだろう．

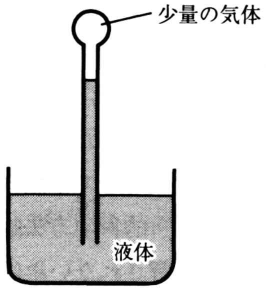


図1.2　ガリレイの温度計

温度計の目盛もやはり経験法則によって決める．まず圧力の違いによる体積変化をあらかじめ消しておくために温度計物質にかかる圧力を一定としておく．温度の定点は，1気圧の下で水が凍るときの温度計物質の体積を0，水が沸騰するときを100とし，その間の目盛を100等分して温度の単位とする．この目盛で測られる温度を**セルシウス温度**と呼び，その単位を1°C(摂氏1度)と表現する．

実際に温度を測るには次のようにする．温度を測ろうとする物体に温度計を接触させ，目盛が一定値に止まった値をその物体の温度とする．ここでも

同じ温度の物体を接触させても温度は変らない

という重要な経験法則が暗黙の中に使われている．温度計の値が一定値に

静止したとき，物体と温度計とは**熱平衡**にあるという．正しい温度はそのような熱平衡状態で測定される．温度計の値が変化している間の目盛は物体の温度ではなく，温度計自身の温度である．普通，高温のものと低温のものが接触すると一方の温度が下がり，他方の温度が上がる．したがって上の方法で正しい温度を計量するには温度計が物体の温度にほとんど影響を与えない条件が必要である．つまり，温度計は小さい方が良いことになる．正確に言えば，温度計の熱容量(後述)が無視できることである．この他にも温度計の精度を上げるにはガラス容器の熱膨張や気体密度の温度依存性を考慮に入れた補正が必要である．以上のような温度計で測られる温度は**経験温度**と呼ばれる．このような仕方で，ともかく温度は物質の性質を反映した量として計量され，客観的な意味をもつことになった．

たとえば人間の体温より低い温度の室内で，羽毛と鉄の塊に手を触れたとき明らかに鉄の方に冷たさを感じ羽毛にはむしろ温かさを感じる．この感覚の違いは温度の違いではなく鉄と羽毛の**熱伝導率**(熱の伝えやすさ)の違いによるものである．皮膚から熱が奪われやすいとき，人はその物体に余計に冷たさを感じるのである．

ところで温度という物理量が計量できることと，温度を理解することとは別のことである点に注意しよう．1°C 温度を上げるにはどうすればよいか．温度が違う二つの物質を接触するとなぜ同じ温度になってしまうのか．温度とは何か，を理解するにはそのような多くの疑問にこれから答えてゆかねばならない．我々は上に述べたように計測という実験操作によって経験温度を，いわば定義したにすぎない．

しかし，この定義に従って精密な測定と考察を進めることにより温度と熱の法則が明らかになるというのが帰納的経験主義の考え方である．実際，後で示すように二つのステップを経て温度の概念は物理的に厳密な意味をもつことになる．一つは理想気体の法則に基礎を置いた気体温度であり，二つめのステップはエネルギー保存則に基礎を置いて定義される熱力学的温度である．そのように温度と熱の法則が明らかになるにつれて，さまざまな計測の工夫も進み 10^{-4}°C から 10^{-6}°C ぐらいの測定精度を得ること

も今日では可能になっている．なおそれに伴って温度単位も，また温度定点の決め方も変ってゆくことになるが，しばらくはここで述べた経験温度 θ を用いて話を進めてゆくことにする．

熱量を測る：カロリー

温かさや冷たさの原因となるものを**熱**と呼ぶ．熱をたくさん得た物体は高温になり，熱を失うと低温になると考える．熱の出入りは原因であり，温度の変化はその結果である．多くの場合，原因は直接目にふれるものではない．結果を見て原因を正しく探るには仮定や予想，そして新たな計測が必要である．どう進めるにしても原因と結果を明確に区別することは大切な態度である．

熱の量を直接計量する装置はラプラスとラボアジェによって考案された．それは水の状態変化の経験法則を利用するものである．まず水の状態変化とはどんなものか見ておこう．

氷点下の氷にゆっくりと熱を加え続けると，図1.3に示すようにその温度は次第に上昇する．A点で0°Cの氷になる．次に氷の一部が溶けて0°Cの水になるが，氷がすべて融解するまでは温度は0°Cのままである．0°Cの氷がすべて0°Cの水に変った状態がB点である．A, B間では，外からもらう熱は氷を溶かすだけに使われ，温度上昇には使われなかったこ

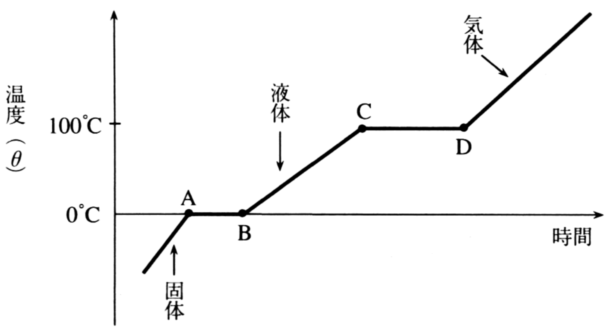


図1.3　水の状態の変化

とがわかる．このような熱を氷の**融解熱**という．氷の融解は，固体の水から液体の水への急激な状態変化であり，とくに**相変化**と呼ばれる．A, B 間の状態は氷と水が共存しているので，これを固体と液体の **2 相共存**の状態と呼ぶ．

次に B 点から C 点までは液体の水の温度が上昇し，100°C になると一部が蒸発して水蒸気(気体の水)に変化し始める．これは液体から気体への相変化である．やはりその間に流入した熱は相変化にだけ使われていることがわかる．その熱を**蒸発熱**という．液体，気体の 2 相共存が D 点で終ると，その先は水蒸気だけの 1 相になってそのまま温度はさらに上昇してゆく．以上が水の状態変化である．

融解熱や蒸発熱のように物質の相変化にだけ使われる熱を一般に**潜熱**という．潜熱は物質ごとに決まった値をもっているので，それを利用して熱量を計量しようというのが**ラプラス-ラボアジェの熱量計**である(図 1.4)．実際には氷の融解熱を測定する．

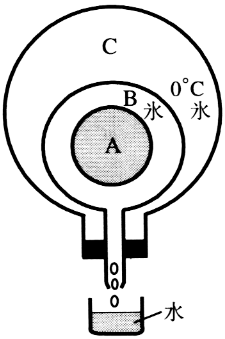


図 1.4　ラプラス-ラボアジェの熱量計

図に示すようにそれは三重に包み込まれた三つの容器 A, B, C からなっている．A 器には測定しようとする物体 M を入れる．B と C の容器には 0°C の氷を入れる．C 器の役割は B 器の温度を常に 0°C に保ち，B 器に外から熱を流入させないことである．物体 M を A 器に入れてから十分に時間が経つと物体 M の温度は 0°C まで下降し，その熱は B 器の氷を溶か

し0°Cの水に変える．その水の質量を m とすれば，物体 M からB器に流れた熱量 $Q_{M\to\mathrm{B}}$ は m に比例し，

$$Q_{M\to\mathrm{B}} = a\cdot m \tag{1.1}$$

と書ける．定数 a は単位質量の氷(0°C)を水(0°C)に変えるに必要な潜熱である．一方，温度 θ°Cの物体 M が最初にもっていた熱量を $Q_M(\theta)$ とし，最後に0°Cでもっている熱量を $Q_M(0)$ とすれば，物体 M が失った熱量 $\varDelta Q_M$ は

$$\varDelta Q_M = Q_M(\theta) - Q_M(0) \tag{1.2}$$

である．(1.1)と(1.2)とが等しいと仮定すれば，

$$Q_M(\theta) - Q_M(0) = a\cdot m \tag{1.3}$$

となり，物体 M のもっていた熱量 $Q_M(\theta)$ は，$Q_M(0)$ を基準にして m の測定から求められる．(1.3)を熱量保存の仮定という．

次に物体 M の初期温度をわずかに変えて，$\theta+\delta\theta$ として同様の実験を行う．そのとき融解したB器の氷の質量を $m+\delta m$ としよう．このとき(1.3)に対応する関係は

$$Q_M(\theta+\delta\theta) - Q_M(0) = a\cdot(m+\delta m) \tag{1.4}$$

である．したがって，物体 M の温度を1°C上昇させるに必要な熱量 C_M は，(1.3)と(1.4)を使って

$$\begin{aligned} C_M &= (Q_M(\theta+\delta\theta) - Q_M(\theta))/\delta\theta \\ &= a\cdot\delta m/\delta\theta \end{aligned} \tag{1.5}$$

として測定から決めることができる．C_M を物体 M の**熱容量**という．また熱容量 C_M を物体の総質量で割ったもの，すなわち単位質量当りの熱容量が**比熱**である．

A器の中の圧力を一定にして，つまり物体 M にかかる圧力を一定にして測定した比熱が**定圧比熱**である．一方，物体 M の体積を一定にして測定する比熱を**定積比熱**という．実験で測定しやすいのは定圧比熱の方であるが，物体の熱的性質を知る上では両者は共に大切な量である．すでに温度の単位は決めてあるので，熱量の単位を決めれば比熱や熱容量は決定できることになる．

◆ 熱量の単位：カロリー ◆

1 気圧の下で純粋な水 1 g を 1°C 上昇させるに要する熱量を 1 cal(カロリー)と定義する．実際には，その熱量はそのときの水の温度によって違うので，温度を 14.5°C から 15.5°C まで 1°C 上昇させるに要する熱を $1\ \mathrm{cal}_{15}$(15°C カロリー)のように書く．また，0°C から 100°C まで温度を上げるに要する熱量の 1/100 を 1 平均カロリーと呼ぶこともある．いずれの場合も，カロリーという単位は 1 気圧の下での 1 g の水の性質から決めた熱量の単位であることに変りはない．

熱量をエネルギーの単位であるジュールに換算すると，

$$1\ \mathrm{cal} = 4.184\ \mathrm{J}(\text{ジュール}) \tag{1}$$

である．また $1\ \mathrm{cal}_{15} \fallingdotseq 1.0004\ \mathrm{cal}$，$1\ \mathrm{cal}_{20} \fallingdotseq 0.9997\ \mathrm{cal}$ であり，1 平均カロリーは約 1.0012 cal である．いろいろな単位で熱量を表わすことができるが，だいたいのところ水の比熱はほぼ 1 cal/g·°C と憶えておけばよい．(1)の関係がエネルギー保存則の結果であることは ポイント 3 で詳しく述べよう．

氷 1 g の融解熱はおよそ 80 cal である．また水 1 g の蒸発熱はその約 6.7 倍の 539 cal である．潜熱は，たとえば氷の結晶構造を壊して液体の水に変えるに必要な熱量である．同様に蒸発熱は液体の構造を壊して気体に変えるに必要な熱量である．潜熱が大きいということは状態の熱的な安定性を意味し，そう考えると，液体の水の方が固体の水，すなわち氷よりも約 6.7 倍も熱に対して安定であると言える．

同じことは比熱についても言える．比熱が大きいほど温まりにくく，また冷めにくい．わずかな熱で温度が大きく上下する物質は比熱が小さく，熱的に不安定である．比熱の逆数は，加えた熱が物質の温度上昇にどれだけ有効に使われたかを示す指標，いわば熱の温度効率である．氷，水，水蒸気の定圧比熱はそれぞれ

$$c_{\text{氷}} = 0.5\ \mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C}$$
$$c_{\text{水}} = 1.0\ \mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C}$$
$$c_{\text{水蒸気}} = 0.513\ \mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C}$$

である．また表 1.1 からわかるように，いろいろな物質と比べてみても水

表 1.1 いろいろな物質の定圧比熱

(cal/g·°C)

固体	銅	0.107
	ガラス	0.16
	ゴム	0.40
液体	ベンゼン	0.41
	グリセリン	0.58
	メチルアルコール	0.60
気体	炭酸ガス	0.202
	空気	0.241
	メタン	0.530

は熱的にきわめて安定な物質であることもわかるだろう．

温度の場合と同様に，熱量が測定できたことで熱の理解が終ったわけではない．正しい理解には後で述べるエネルギーの原理とエントロピーの原理を知らなくてはならない．それによると，(1.3)の熱量保存の仮定も厳密なものではなく近似的に正しい関係にすぎないことが明らかになるだろう．

熱素説と熱の運動説

温度と熱量がそれぞれ計量可能な量であることが一応わかった．では熱の本性はいったい何だろうか．これは古代から長い論争のまとであった．その論争が結着するのはエネルギー原理とエントロピー原理の発見を経て，19世紀に入ってからである．それまでの経緯は近代科学が拓いてきた物質的自然観を理解する上で知っていたほうがよい．ここではその概略を述べ，熱学・統計力学の勉強の目標を展望しておこう．

熱の本性についての一つの説明は熱の物質説であった．それによると熱はどんな物質にも入り込めるほどに極微な粒子(**熱素**)である．熱素は互いに反発し合う性質をもち，それを多くもつほど物体は熱くなる．また冷たい物と接触すると，二つが同じ温度になるまで熱素は不可逆的に拡散すると考えられた．熱素は気体の膨張や水の蒸発など多くの熱現象を説明するのにきわめて重宝な概念である．

先に述べたラプラスやラボアジェも他の多くの研究者と同様に熱素(カロリック)の考え方を自在に使って熱学の発展に大きく貢献した．とくにラボアジェは物質は化学的に結合するという，いわゆる化学結合の概念を確立し，近代化学の基盤を不動のものにした．ラボアジェ以前，物質が燃焼して重量が増加するのは物質中にある燃素(フロギストン)が空気中に遊離するためであると説明されていた．これをシュタールの**フロギストン説**という．それに対してラボアジェは熱素を媒介として空気の一部(酸素)が物質と結合するという酸化反応を明らかにした．熱素は生成したり消滅したりせず，ただ移動するだけであるという考え方は，先に述べた熱量保存の仮定(1.3)にも端的に表われている．熱素は仮想的な物質でありながら，その存在は多くの研究者の間で堅く信じられていたのである．

熱素説が大きく変貌するのは，18 世紀の最大の技術，蒸気機関の熱効率の解明によってである．カルノー，マイヤー，ジュールによるエネルギー保存則の発見によって，熱素説は熱エネルギー論へと脱皮する．その結果として熱素の概念も長い歴史的な役割を終えてゆくことになる．熱エネルギー論は，たんに熱がエネルギーの一形態であることを主張するだけのものではなかった．トムソン，クラウジウスが温度概念の厳密化やエントロピーの発見をなし遂げたのは 19 世紀の中期である．それによって歴史的には独立に定義された温度と熱がエントロピーを介して互いに関連づけられる量であることが初めて明瞭になった．

かつては熱素の固有の性質とみなされていた熱の伝導や拡散に関する不可逆性の法則が，エネルギー保存の原理と並ぶ自然のもっとも深い原理の一つ，すなわちエントロピーの原理として認識されることになったのである．

かくしてエネルギー原理とエントロピー原理によって熱素説は完全に払拭され，それに代ってその二つの原理の上に完成された統一的な熱の理論体系が**熱力学**と呼ばれるものである．

さてもう一方で熱素の存在を認めず，熱を物質の運動に還元して理解する立場が熱の運動説である．熱運動説は熱素説と同じぐらい長い歴史をも

つ．火が燃え上がるときまわりの空気に激しい運動が起こる．また沸騰する蒸気を羽根車にあてるとその回転運動が生じる．さらにハンマーで釘を打ち込んだり，物を摩擦すると驚くほど熱くなる．そんな身近な観察から熱は運動に，運動は熱に，両者は互いに変換する量であると考えるのも素朴ではあるがごく自然な考え方であった．

たしかに熱素という微視的な実体イメージを持つ熱素説に比べると初期の熱運動説は，はるかに貧弱なものであった．熱運動説には熱素に対抗するほどの具体的な物質運動の実体が欠けていたのである．たとえば18世紀に出現した巨大な蒸気機関が熱から運動を絶え間なく生み出す姿を目のあたりにしても，それが熱と運動を直接結びつけて統一的に理解する力にはならなかった．むしろ熱運動説が主張する熱と運動の直接的関係は目で見ることができない原子・分子の極微の世界の考察から明らかにされたのである．

19世紀に入りダルトンの原子論の正しさが検証されてゆく中で熱運動説は大きく飛躍する．ダルトンの原子論によれば物質はそれ以上に分割できない究極粒子の結合として理解される．たとえば水分子は水素原子2個と酸素原子1個が結合したものである．そして，そのような分子の運動こそが熱エネルギーに他ならないことが明らかになった．

クラウジウス，マックスウェル，ボルツマンらはそのような分子運動論に基づいて熱現象の理解を一層深めたのである．大切な点は，ここに至って熱現象の理解が物質の分子論的構造の理解と切り離せないことがはっきりしたことである．つまり物質の構造と分子の運動法則だけからさまざまな熱現象は説明できるということになる．さらにもう少し視野を広げれば，物質の熱的性質だけに限らず弾性率のような機械的性質も，また誘電率や帯磁率のような電気的・磁気的性質なども，原子・分子さらにイオンや電子などのミクロな粒子の運動法則から説明できることになる．こうして生まれたのが**統計力学**である．

統計力学は物質を構成する莫大な数のミクロな粒子集団の運動がもつ統計法則を明らかにする．先に述べた熱力学が物質の巨視的レベルの性質を

解明する理論体系であるとすれば，統計力学は微視的レベルから巨視的レベルまで一貫して物質の性質を解明しようとする理論体系であると言える．

ボイル-シャルルの法則：温度を定義する法則

熱運動説の先駆者，ボイルとフックは空気を圧縮すると反発力を生じ逆に膨張させると引っぱり力を生じることから気体には弾性があることを発見した．今日**ボイルの法則**と呼ばれるものである．気体の圧力を P，体積を V とすれば，温度が一定のとき双曲線

$$PV = 一定 \tag{1.6}$$

の関係がほぼ満足される（図 1.5）．この法則から二人は気体粒子はテニスボールのように弾みをもち，その弾性運動こそ熱であると考えていた．ボイルの法則はケプラーやガリレイが発見した力学法則を別にすれば自然科学が最初に手にした物質法則である．ちなみにボイルの法則はニュートンのプリンキピアが発刊される 20 年以上も前に発見されている．

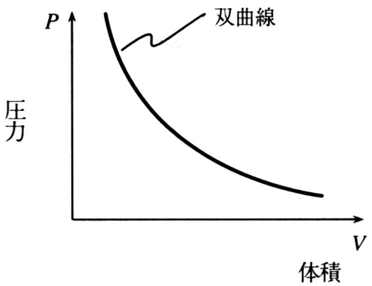


図 1.5　ボイルの法則（温度は一定）

(1.6)の右辺の定数が温度 θ に依存することを発見したのはシャルルとゲーリュサックである．それによると圧力 P_0 が一定のとき，1°C 温度を上昇させるごとに気体の体積は 0°C のときの体積 V' の 1/273.15 ずつ増加する．温度変化を $\Delta\theta$，体積膨張を ΔV とすると

$$\Delta V/\Delta\theta = V'/273.15 \tag{1.7}$$

である．これは V と θ の関係が傾き一定の直線であることを示しており，

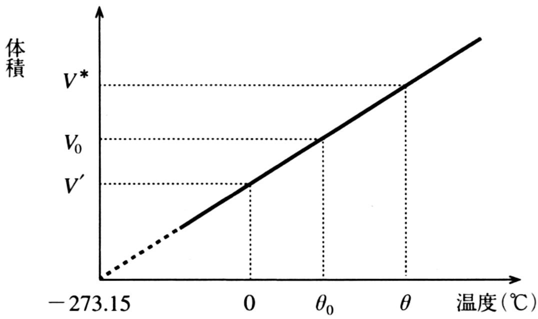


図 1.6　シャルル-ゲーリュサックの法則(圧力 P_0 は一定)

シャルルの法則と呼ばれる．シャルルの法則もボイルの法則同様に稀薄な気体ほどよく合う法則である．

同じ圧力 P_0 で θ_0°C と θ°C のときの体積をそれぞれ V_0, V^* とすると図 1.6 より，

$$V_0/V^* = (273.15+\theta_0)/(273.15+\theta) \qquad (1.8)$$

である．一方，ボイルの法則より温度 θ°C のときの圧力を P，体積を V とすれば

$$PV = P_0V^*$$

であるから上の二つの式から V^* を消去して

$$PV/(273.15+\theta) = P_0V_0/(273.15+\theta_0) = \text{定数} \qquad (1.9)$$

が得られる．これを**ボイル-シャルルの法則**という．

ボイル-シャルルの法則は驚くべき内容をもっている．−273.15°C まで温度が下がると P あるいは V が零になる．気体粒子の運動の激しさが温度に相当するというボイルの考え方によれば，$\theta = -273.15$°C で粒子の運動が止まり気体の弾性も失われると理解されるが，もちろんボイル自身はそのことを知っていたわけではない．一方，熱素説によれば −273.15°C で気体のもつ熱素の量が零になると理解される．さて本当のところはどう説明されるのだろうか．それについては次の理想気体の項で述べよう．いずれにしても，ボイル-シャルルの法則には温度は −273.15°C 以下には下

がらないという結論が含まれている．

ところで実際の気体はボイル-シャルルの法則に従わないものが多い．その意味で，それは非常に稀薄な気体にだけ適用される特殊な法則と言える．しかし，ボイル-シャルルの法則の重要性はそれが現実と定量的に合うとか，合わないとかいう問題とはまったく別の面にある．それはこの法則がセルシウス温度の絶対的基準になるからである．圧力一定のとき体積変化 ΔV は正確に温度変化 $\Delta\theta$ に比例する．これは先に述べたセルシウス温度の定義そのものに他ならない．要するに非常に稀薄な気体を温度計物質とする気体温度計はセルシウス温度を厳密に決定できるのである．

ここでボイル-シャルルの法則を使った温度測定の問題に少しふれておこう．温度計物質はボイル-シャルルの法則に従う気体とする．まず(1.9)に従って，$\theta_0=0°\mathrm{C}$ で $P_0=1$ 気圧のときの温度計物質の体積 V_0 を精密に測って右辺の定数の値を決めておく．この定数はその温度計固有の値である．次に温度を測ろうとする物体に温度計を接触して温度計物質の圧力 P と体積 V を再び精密に測定する．このとき V を一定値にして P を測定してもよいし，逆に P を一定値にして V を測定してもよい．いずれにしてもその P と V の値をボイル-シャルルの法則(1.9)の左辺に代入すれば，先に定数の値が決まっているから，温度 θ の値がわかることになる．

さて，ここでお気づきと思うが上の定数を決める手続きは，1気圧の下で水が凍る温度0°Cを温度定点にとることに他ならない．このように一つの温度定点さえ決めておけば厳密に温度は測ることができるのである．この方法を**一定点法**と呼ぶ．これに対して本[ポイント]の冒頭で述べたセルシウス温度の定義では，この他にもう一つ別の定点，すなわち1気圧の下で水の沸騰点を100°Cとする定点が必要であった．つまり二定点法であった．このように温度定点の決め方が変ったのは，ボイル-シャルルの法則の発見とそれを用いた精密測定の技術的な進歩によって一層正確な温度が得られるようになったからである．現在，水の**三重点**(氷，水，水蒸気の共存する状態)の温度が最も精度のよい温度定点(0.01°C)として利用されているが詳細は省くことにする．

理想気体

あらゆる種類の気体が稀薄になるにつれて，いずれもボイル-シャルルの経験法則に従うようになるのはなぜか．また -273.15°C で気体の弾性はなぜ失われるのか．いくら精密な実験を繰り返してもそのような疑問に正しく答えることはできない．それには理論が必要なのである．経験法則の背後に潜む未知の自然法則を解き明かすのが理論の役割の一つである．

例題 1.1

ボイル-シャルルの法則の陰に隠されているものは何か．

［**解**］ その答は気体の構造を明らかにすることの中に見つかった．それが，これから説明するベルヌーイの気体分子運動論の考え方である． ▌

ダルトンの原子論の主張を少しだけ変更して気体は質点粒子の集合であると考えよう．密度が非常に低いために粒子同士は衝突することもなく，自由にかつ互いに独立に真空の中を飛び回っている．また気体を閉じ込めている容器の壁に当ると粒子は力学の法則に従って完全弾性的に跳ね返されるとする．このような気体の分子描像は当時としてはきわめて大胆な仮定である．しかもひょっとしたら存在しないかもしれない分子の運動が，惑星の運動や砲弾の飛行と同じニュートン力学の法則に従うと考えるのだから向うみずな冒険と映ったとしても不思議ではない．しかし，この種の徹底した態度が物理の新しい扉を常に開いてきたことも事実である．気体とは何か，ベルヌーイの考え方に従って解析しよう．

1辺の長さ L の立方体の箱に閉じ込められた質量 m の気体分子を考える(図 1.7)．x 方向に速度成分 v_x をもつ粒子は毎秒当り $v_x/2L$ 回だけ x 方向の壁と衝突する．1回の衝突で壁に及ぼす力積は $2mv_x$ であるから，毎秒 $mv_x{}^2/L$ の力積を壁は受けることになる．さまざまな速度をもつ N 個の粒子が単位面積に及ぼす力積の総和が，x 方向の壁に及ぼす圧力 P_x であるから，

$$P_x = \langle mv_x{}^2/L \rangle \cdot N/L^2 = Nm\langle v_x{}^2 \rangle / V \qquad (1.10)$$

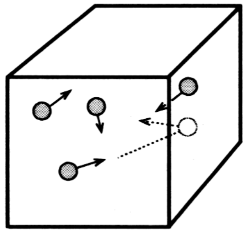


図 1.7 ベルヌーイの気体分子運動

と書ける．ここで $\langle v_x{}^2\rangle$ は N 個の粒子のもつ $v_x{}^2$ の平均値で，かつ気体の体積を $V(=L^3)$ と書いた．y, z 方向の粒子速度成分 v_y, v_z と壁の圧力 P_y, P_z の間にも同様に

$$P_y = Nm\langle v_y{}^2\rangle/V$$

$$P_z = Nm\langle v_z{}^2\rangle/V$$

の関係がある．P_x, P_y, P_z はともに気体の圧力 P に他ならないから

$$P = P_x = P_y = P_z \tag{1.11}$$

である．一方，1 粒子当りの運動エネルギー ε は各方向に均等に分配されていると考えられるので，

$$m\langle v_x{}^2\rangle/2 = m\langle v_y{}^2\rangle/2 = m\langle v_z{}^2\rangle/2 \tag{1.12}$$

を使って，

$$\begin{aligned}\varepsilon &= m(\langle v_x{}^2\rangle+\langle v_y{}^2\rangle+\langle v_z{}^2\rangle)/2\\ &= 3m\langle v_x{}^2\rangle/2\end{aligned}$$

となる．気体の全エネルギーを $U=\varepsilon N$ として圧力 P を使って上の式を書き換えると，結局

$$\begin{aligned}PV &= \frac{2}{3}N\varepsilon\\ &= \frac{2}{3}U\end{aligned} \tag{1.13}$$

が得られる．なお(1.12)は気体が熱平衡状態にあることを示すもっとも基礎的な仮定で，**エネルギー等分配の仮定**と呼ばれる．また，気体を閉じ込

めている箱のすべての壁が一定の圧力 P を受けていることを示す(1.11)もこのエネルギー等分配の仮定から導けることは容易におわかりだろう．

さて以上がベルヌーイらの分子運動論であるが，(1.13)に見るように，その結果はボイル-シャルルの法則(1.9)に非常によく似た形をしている．実際ベルヌーイの分子運動の描像は稀薄な気体に対して使えるものであるから，(1.13)をボイル-シャルルの法則の別の表現であると考えることが許される．そこで(1.9)と(1.13)を合わせ，

$$\varepsilon = \frac{3}{2}k(\theta+273.15) \tag{1.14}$$

$$PV = kN(\theta+273.15) \tag{1.15}$$

が得られる．比例定数 k を**ボルツマン定数**($k \fallingdotseq 1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$)と呼ぶ．(1.14)は1粒子当りの平均運動エネルギー ε と温度 θ°C との関係を表わす式で，ボイル-シャルルの法則(1.15)を補うまったく新しい法則である．すなわちボイル-シャルルの法則は完全な法則ではなく，もう一つの法則(1.14)と合わせて一つの法則であったことが結論される．(1.14)と(1.15)を満たす気体を**理想気体**と呼ぶ．U を理想気体の**内部エネルギー**という．

セルシウス温度 θ に代えて，

$$T = \theta+273.15 \tag{1.16}$$

で定義される新しい温度目盛 T を用いると，(1.14)と(1.15)は，

$$U = N\varepsilon = \frac{3}{2}kNT \tag{1.17}$$

$$PV = kNT \tag{1.18}$$

と表わされる．新しい目盛 T で測られる温度を理想気体温度，あるいは単に**気体温度**といい，その単位をK(ケルビン)と書く．1気圧で水が凍る温度は273.15 K である．

一定量の物質をとったとき一般に熱平衡状態で値が一意的に確定する物理量を**状態量**あるいは**状態変数**と呼ぶ．したがって，N, P, T, V などは状態量である．また状態量の関数もまた状態量であるから，内部エネルギー U も状態量である．

◆ アボガドロ数と気体定数 ◆

ある分子の分子量が M であるとき，M g のその物質の量を 1 モルという．物質の種類によらず 1 モルの物質は一定の数の分子を含んでいる．これを**アボガドロ数** N_A という．$N_A \doteqdot 6.023\times10^{23}$ である．0°C, 1 気圧の下で 1 モルの気体はやはり種類によらず約 22.4 l の体積をもつ．“圧力と温度が一定のとき，単位体積中に含まれる分子の数は気体の種類によらず一定である”というアボガドロの仮定は理想気体では厳密に正しい．しかし，実際の気体では成立しないものである．

気体温度が T のとき，理想気体 1 分子(質点)のもつ運動エネルギーは平均として $\frac{3}{2}kT$ である．したがって気体の温度を 1 K だけ上げるには分子 1 個の運動エネルギーを $\frac{3}{2}k$ だけ増加させなければならない．もし 1 モルの気体であれば $\frac{3}{2}kN_A$ だけのエネルギーを加える必要がある．

$$kN_A = R$$

で定義される定数 R を**気体定数**($R \doteqdot 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$)という．これを用いると n モルの理想気体の状態方程式は

$$PV = nRT$$

と書くことができる．

熱平衡状態では，(1.18)に見るようにいくつかの状態量の間に一定の関係がある．その関係を一般に**状態方程式**という．(1.18)は理想気体の状態方程式である．状態方程式は物質の違いに応じて違った形式で表現されるが，物質の詳しい性質が状態方程式から得られることは ポイント 6 のファン・デル・ワールス気体の例で示そう．

ポイント 2

カルノーの熱機関

◈ ◈ ◈

18 世紀に出現した蒸気機関の技術は沸騰する高熱蒸気から驚くほど大量の仕事を取り出すことを可能にした．それは人類が自由にコントロールした最初の巨大なエネルギー変換装置であった．この装置の作動原理はいったい何だろうか．この ポイント ではカルノーの熱機関の理論を整理して学び，熱を仕事に変換する法則を明らかにしよう．

当時の人々は膨張が仕事を生み出すという経験事実以上のことを知っていたわけではけっしてない．エネルギーの考え方が明確になる以前のことである．それにも拘らずカルノーの理論は緻密な仮定や理想化，そして周到な論理的分析によってその作動原理を正しく解明した．それは後の ポイント で学ぶエネルギーとエントロピーの原理の母体とも言えるものである．

蒸気機関から熱機関へ

熱機関は気体の熱膨張効果を利用するものであるから，まずはじめにその効果がどれほど大きいものであるかを知っておこう．気体が外部から小さな熱 δQ をもらったとき物体の温度 θ や体積 V は非常にゆっくりと変化する．それらの変化量を $\delta\theta, \delta V$ とすれば，

$$\delta Q = C_V \cdot \delta\theta + \Pi \cdot \delta V \tag{2.1}$$

の関係がある．左辺は原因となる熱で，右辺はその結果として生じる温度上昇と体積膨張の効果である．もちろん圧力変化 δP という効果もあるわけだが，状態方程式を介して δP は $\delta\theta$ と δV で書ける．したがって独立な効果としては上の二つで十分である．

(2.1)は微小な原因はやはり微小な結果を引き起こすという，一般的な因果関係を具体的に表わしたものである．C_V は体積一定($\delta V=0$)のとき1°C温度を上げるに要する熱，すなわち定積熱容量である．Π は温度一定($\delta\theta=0$)のとき単位体積の膨張を生み出す熱という意味がある．

さて(2.1)の右辺の二つの効果はどれほどのものであるか．ボイル-シャルルの法則に従う気体1モルを考えよう．1気圧の下でこれにわずかな熱，たとえば400 cal を加えてみよう．400 cal というのはほぼ5 g の氷を水に変える潜熱程度の小さなものである．これによって気体の温度は約80°Cも上昇する．また，もともとは22.4 l の体積であった気体はおよそ30 l にも膨張するのである．こんなにわずかな熱でもその効果には並々ならないものがあることがおわかりだろう．1 l の水をヤカンで沸騰させるのに約80 kcal(キロカロリー)，成人が1日に食品から摂取するカロリーは，約2500 kcal である．身近に豊富にある熱は莫大な膨張効果を生み出せることになる．

体積の膨張を利用すると，たとえば図2.1に示すように重い荷物を持ち上げることができる．つまり熱から機械的な仕事を取り出せる．このように高熱の物体に仕事をさせる装置を一般に**熱機関**という．初期の熱機関は作業物質として水蒸気の膨張を利用するいわゆる蒸気機関であった．

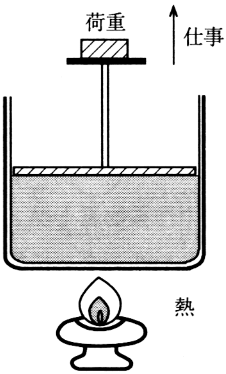


図 2.1　熱機関の例

図 2.2 に示すように一方の弁から高熱・高圧の蒸気をシリンダーに供給し，それが膨張する際の仕事を取り出し，他方の弁を開いて低温蒸気を排出しピストンをもとの位置に戻す．このサイクルの繰り返しによって外部に仕事を継続的に取り出す．弁の開閉を自動化し，できるだけたくさんの仕事をさせる工夫をしたのが有名なワットの蒸気機関である．蒸気機関の技術を基礎にして 18 世紀前半の産業革命，正確に言えばエネルギー革命が達成されたのはご存じのとおりである．

蒸気機関では，仕事に変換されなかった大部分の熱は低温の蒸気とともに無駄に排出されてしまう．その損失を最少に抑え，蒸気機関の効率を上

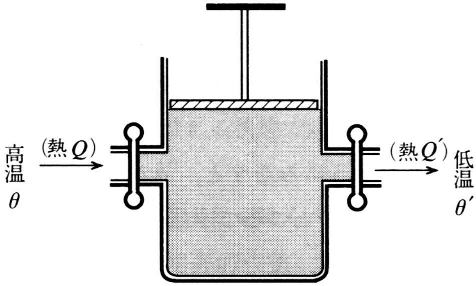


図 2.2　ワットの蒸気機関の原理

げるにはどうすればよいか．また熱をすべて仕事に変える工夫はできないだろうか．このような実際的な問題に根本的な解決を与え，熱の本質を解明したのがカルノーである．カルノーの熱機関の研究は，熱力学の基礎となる多くの重要な考え方を含むものであるから基本を正しく理解しておこう．

まず最も大切な点は熱機関の作業物質と熱とを分離する考え方である．蒸気機関では作業物質は外からシリンダーに流れ込み，仕事をした後に再び外に排出される．したがって仕事をするのは作業物質である蒸気の流れであると考えるのが普通であろう．しかし，カルノーは作業物質の入れ換えが熱機関の本質ではないことを見抜いた．すなわち，作業物質はシリンダーの中にそのまま留まっていても構わず，ただ作業物質を高温にしたり，低温にしたりする，いわばスイッチ操作こそが熱機関の作動には本質的であると考えた．簡単に言ってしまえば，作業物質の流れが仕事をするのではなく，熱の流れが仕事を生み出すのである．カルノーの熱機関は図2.2のように表わせよう．高温側の熱コックを開けて作業物質に Q の熱を与え，膨張した後に低温側の熱コックから Q' の熱を捨てる．

カルノーの熱機関

蒸気機関のように物質や熱の出入りがある系は，一般に**開放系**と呼ばれる．それに対してカルノーの考えた機関のように物質の出入りを止めた系を**閉鎖系**という．開放系や閉鎖系に物質や熱を供給したり抽出したりする外部環境が**物質源**であり，また**熱源**である．要するにカルノーの熱機関は，本来開放系である蒸気機関を二つの熱源に交互に接続する閉鎖系として理想化した一つのモデルである．

熱の流れを水の流れのようにみなすと，カルノーの熱機関は図2.3の水車にたとえられる．水位 h_1 のところで水量 M を受け取り，回転して水位 h_2 のところでそれを排出する．重力加速度を g と書けばこの間の水位の落差に相当する位置エネルギー $Mg(h_1-h_2)$ の一部が水車の仕事である．これと同様にカルノーの熱機関は，温度 θ の高温熱源から熱量 Q を受け

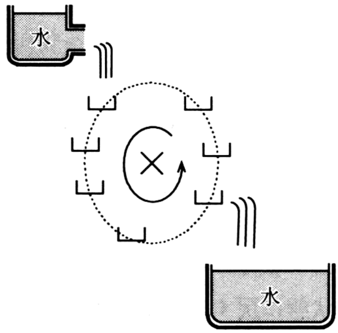


図 2.3 水車のたとえ

取り，温度 θ' の低温熱源に Q' の熱を捨てる．この一巡の作業によって正味の仕事 W をして再びもとの状態に戻る．これを熱機関の **1 サイクル**という．水車の場合では，ひとまわりしてもとの状態に戻ることに対応している．

高温熱源から得た熱量 Q に対する仕事 W の比率を熱機関の効率 η と定義する．

$$\eta = W/Q \tag{2.2}$$

作業物質がまったく無駄なく働くとき最大効率はどう決まるか．これについてもカルノーの考えは面白い．カルノー自身の考え方を多少修正して正確に述べれば，熱の受け渡しを非常にゆっくり行えばよいというのである．先の水車の例でその論理を追ってみよう．水を水車の上の桶に入れると水車は回転し，しだいに加速されてゆく．その結果，桶の水はいきおいよく，すなわち運動エネルギーを残したまま下の水槽に移される．言い換えると，水はもっとたくさんの仕事ができる状態で排出されてしまう．これは無駄な仕事である．

ところが，もしも桶に入れる水量をほんのわずかずつにしてやればどうなるか．水車の回転は非常にゆっくりになり，下の水槽に捨てられる水の速度を零にすることができる．つまり，力学の知識を使うと，水の位置エネルギーを 100% 仕事に変えることができる．熱量 Q を小分けにして，

少しずつゆっくり運べば熱機関にもこれと同じことがあるというのがカルノーの着想である．

さらに水車の考察を進めよう．そのように100％の効率をもつ水車を逆にゆっくりと回してみよう．静かに水車を逆回転させながら，下の水槽から水を上の水槽に移し換えてゆく．ちょうど先に水車が生み出した仕事と同じ量の仕事を外から加えると，先とまったく同量の水を上の水槽に静かに運べることがわかる．つまり，最大の効率をもつ水車は，逆のプロセスによって完全にもとの状態に戻すことができるのである．これを**プロセスの可逆性**という．すなわち水車の例では，可逆性をもつゆっくりした過程が最大効率をもつという結論になる．

では熱機関の場合はどうか．同じ結論が熱機関にもそのまま当てはまるという保証は当時としてはまったくなかった．しかし，カルノーは可逆性をもつゆっくりした過程が熱機関にも存在すると仮定(**カルノーの仮定**)したのである．この仮定こそ，後にエネルギー原理の発見に通じる第一歩であった．以後は，この“ゆっくりした可逆な過程”のことを単に**準静的過程**と呼ぶことにする．そして，準静的過程で作動する熱機関を**カルノーの**

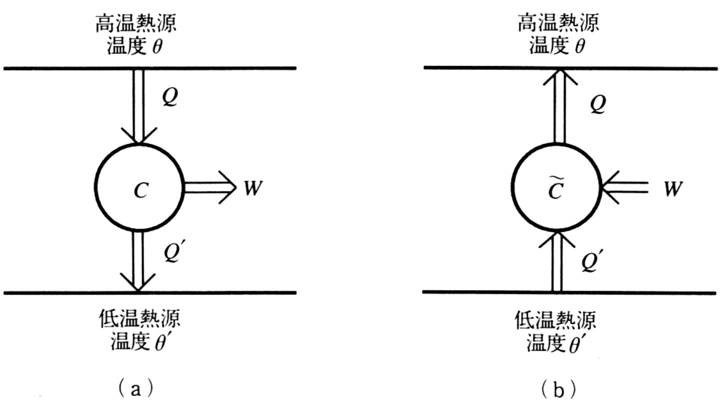


図 2.4　(a) カルノー・サイクル $C(Q, Q' : W)$ は熱の流れによって仕事を生み出す水車にたとえられる．
(b) カルノーの逆サイクル $\tilde{C}(Q, Q' : W)$ は外部から W の仕事を受けて低温熱源から高温熱源に熱を運ぶ．

熱機関と呼び，その一巡の変化を**カルノー・サイクル**と呼ぼう．

非常にゆっくりした過程のすべてが可逆過程というわけではない．たとえゆっくりであっても逆のプロセスをたどることのできない過程，すなわち不可逆過程も無数に多く存在する．しかし，非常にゆっくりした過程の中には準静的過程，すなわち可逆過程が必ず存在するという点がカルノーの仮定の重要なところである．準静的過程の存在は ポイント 4 で詳しく証明することにして，本 ポイント ではカルノーの仮定を認めて考察を深めることにする．

カルノー・サイクル

以下の議論のために一つの約束をここでしておく．1サイクルの間に高温熱源から Q の熱をもらい，W の仕事をして低温熱源に Q' の熱をわたすカルノー・サイクルを $C(Q, Q' : W)$ と書き，図 2.4 のように表現しよう．

カルノー・サイクルは可逆であるから，その逆サイクルが存在するのでそれを $\tilde{C}(Q, Q' : W)$ と書くことにする．$\tilde{C}(Q, Q' : W)$ は低温熱源から Q' の熱を受け取り，それと同時に外部から W の仕事を受けて高温熱源に Q の熱を運ぶサイクルである．これによって，低温側の熱源は熱を失うので，低温側の温度をさらに下げることができる．つまり，逆サイクル $\tilde{C}$ は**冷却機**の一種と考えてよい．

さて上に述べたカルノー・サイクル $C(Q, Q' : W)$ を実際に実現するにはどうするか．ここにもカルノーの工夫がみられる．図 2.5 を見ながら圧力 P と温度 θ の関係としてそれを具体的に決めよう．まず作業物質を高温熱源に接触し，それと同じ温度 θ で高温熱源からわずかずつ熱をもらい，ゆっくりと膨張させる．つまり準静的な**等温膨張変化**で熱量 Q を受け取る．これが $\overrightarrow{\mathrm{AB}}$ の変化である．

次に高温熱源との接触を断ち，低温熱源との接触に切り換えるわけであるが，ここで一つの工夫をする．いきなり温度 θ' の低温熱源に接触させると，温度 $\theta(>\theta')$ の作業物質からは急激に大量の熱が低温熱源に流れ

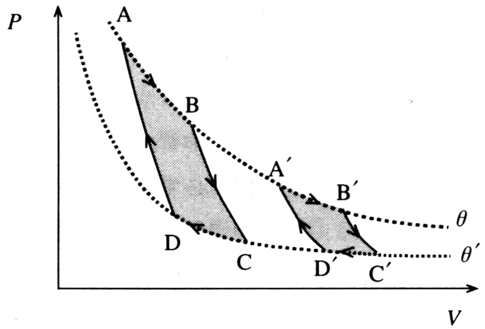


図 2.5 カルノー・サイクルにおける作業物質の状態変化は，二つの等温線 AB, CD と二つの断熱線 BC, DA に沿って一巡してもとに戻る．破線は等温線，実線は断熱線を示す．

て，けっして準静的変化とは言えなくなってしまう．そこで作業物質を**断熱膨張変化**によって，θ' までいったん温度を下げてから低温熱源に接触させることにする．それが準静的な断熱変化 $\overrightarrow{\mathrm{BC}}$ である．

そうしておいてから θ' の等温線に沿ってゆっくり圧縮すれば熱量 Q' を低温熱源に排出することができる．最後に再び断熱圧縮 $\overrightarrow{\mathrm{DA}}$ によって温度を θ' から θ に上げれば1サイクルが完了する．

以上，言葉で書くと長くなるが，要するに二つの等温変化 $\overrightarrow{\mathrm{AB}}, \overrightarrow{\mathrm{CD}}$ と二つの断熱変化 $\overrightarrow{\mathrm{BC}}, \overrightarrow{\mathrm{DA}}$ によって囲まれる準静的サイクルによって作業物質の状態を変えてやれば，カルノー・サイクル $C(Q, Q' : W)$ は実現できるのである．

1サイクルの間に作業物質が外部にする仕事 W は，

$$W = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} P \cdot dV + \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} P \cdot dV - \int_{\mathrm{D}}^{\mathrm{C}} P \cdot dV - \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} P \cdot dV \qquad (2.3)$$

である．これは図形 ABCD で囲まれる面積に他ならない．A, B の位置や間隔を変えれば，Q や Q'，さらに W の値は連続的に変えることができるし，図 2.5 の A′B′C′D′ のような別の圧力条件の下でもカルノー・サイクルは運転できる．また，作業物質の種類を変えて，空気でもアルコール蒸気でも同じカルノー・サイクル $C(Q, Q' : W)$ が実現できる．

一見するとカルノー・サイクルは非常に特殊なサイクルであるように思えるかもしれない．しかし，準静的過程で行われるどんなサイクルもカルノー・サイクルの合成として構成できる点に注意しよう．

図 2.6 の A 状態から，再び A 状態に戻る勝手なサイクルを S としよう．S で囲まれる領域を，断熱線 d_i と等温線 t_i で無数の細長い短冊状のカルノー・サイクル C_i に区切り，それぞれの C_i はやはり S の変化と同じく時計回りに変化させよう．C_i と C_{i+1} の共通線上では互いに変化の方向が逆であるから，それらは打ち消し合う．すべてのカルノー・サイクルを 1 サイクル変化させるとギザギザの境界線 S' に沿って状態は A から再び A に戻ることになる．断熱線 d_i の間隔を無限に狭くすると，S' は S に一致する．すなわち，任意の準静的サイクル S は無限個のカルノー・サイクルの総和として必ず表現できるのである．

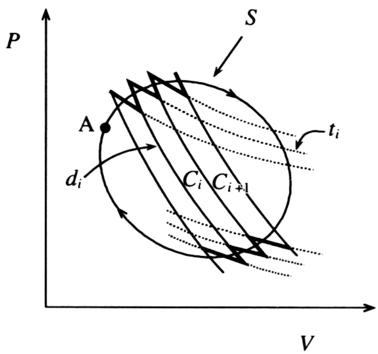


図 2.6 任意の準静的サイクル S は無数の微小カルノー・サイクル C_i の総和として表わされる．破線は等温線，実線は断熱線を表わす．

このことは後でしばしば使うので，憶えやすくするために

$$\underset{\text{準静的サイクル}}{\circlearrowright S} = \sum_i \underset{\text{カルノー・サイクル}}{\circlearrowright C_i} \tag{2.4}$$

と書いておこう．

ところで，上のカルノー・サイクルの議論で何のことわりもなく利用した一つの経験事実がある．それは断熱線 $\overrightarrow{\mathrm{BC}}, \overrightarrow{\mathrm{DA}}$ の方が常に等温線 $\overrightarrow{\mathrm{AB}}$,

$\overrightarrow{CD}$よりも急勾配な右下りの曲線となっていることである．これが物質の安定性から説明される注目すべき事実であることは ポイント 6で学ぶ．ここでは，もしも両者の勾配が逆転していたとすると，断熱膨張によって温度が上昇する，ということになり，不合理な結果を導くことだけ指摘しておこう．

熱の基本法則と永久機関の考察

さて，熱機関の効率はどこまで上げることができるだろうか．この問題を考えてゆこう．はじめに熱機関のサイクルを考える際にもっとも基本となる経験事実を二つの法則として整理しておく．

基本法則（I）
熱は他にどんな変化も残さずに生成したり，消滅したりすることはない．

これは熱の生成・消滅には必ず**原因**があり，その影響は**結果**として必ず後に残るということを主張する．いわば，熱に関する一般的な**因果律**に他ならない．もし仮に他の変化がないにも拘らず熱だけが発生できるとすれば，物体の温度はひとりでに限りなく上昇してゆくことも起り得るだろう．しかし未だかつて我々はそのような現象に出会ったことはないのであるから，（I）を基本法則と認めなければならないわけである．次に，

基本法則（II）
熱は他にどんな変化も残さずに低温側から高温側に流れることはない．

これは原因となる温度差によって引き起こされる熱流の向きを決める法則で，やはり因果律の具体的表現と考えてよい．仮にこれに反することがあれば，低温物体はひとりでにもっと低温になり，高温物体はさらに高温になるという不可解な現象がみられるはずである．しかし，これもやはり我々の経験に反することであり，（II）も基本法則と認めなければならない

のである．

上に述べた法則(Ｉ)，(II)において大事な点は，“他にどんな変化も残さずに”という条件である．この条件をはずせば，つまり“何らかの変化が残ってもよい”ことを許せば，低温側から高温側に熱を運ぶことも，また熱を生み出すことも可能である．たとえば，先に述べたカルノー・サイクルの逆サイクルとして得られる冷却機は，外部から仕事 W を借りて低温側から高温側に熱を運ぶ．また二つの物体を擦り合わせて熱を作り出す際には，物体を摩擦するための仕事をやはり外部から借りている．

例題 2.1

ところで基本法則(II)と関係して，“他にどんな変化も残さずに，熱を高温側から低温側に流すことはできるか”という問題を考えてみよ．

［**解**］ 答はイエスである．高温側から低温側に熱が自然に流れ，その結果一つの熱平衡状態が実現することは明らかで，日常的に経験することである．ところが，余りに当然すぎるこの現象の逆の現象がけっして生じないというのが基本法則(II)である． ▮

このように逆がけっして生じない現象のことを**不可逆現象**と呼ぶ．つまり，高温側から低温側への熱の流れは不可逆現象である．

この他にも自然界にはたくさんの不可逆現象があるが，基本法則(II)は不可逆現象の存在をはじめて明瞭に表現したもので**クラウジウスの原理**と呼ばれる．

上の二つの基本法則を熱機関に応用してみよう．まず基本法則(Ｉ)に反して熱の発生・消滅装置 P_I が作れたと仮にしてみる．P_I をもう一つの熱機関 $T(Q, Q' : W)$ と組み合わせた複合機関を図 2.7 のように考える．

$T(Q, Q' : W)$ は1サイクルの間に高温熱源から熱 Q をもらい，仕事 W をして低温熱源に熱 Q' を排出する機関で必ずしもカルノー・サイクルでなくてもよい．熱発生装置 P_I は高温および低温熱源に $Q, -Q'$ の熱を与えるようにする．この複合機関が熱源に与える熱は二つとも差し引き零であり，ただ仕事 W だけが生み出される．したがって，このサイクル

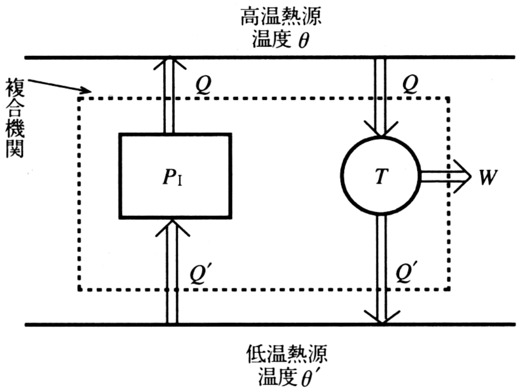


図 2.7　第 1 種の永久機関は熱の発生・消滅装置 P_{I} と熱機関 T を組み合わせた複合機関として表わせる．

を繰り返し作動すれば二つの熱源にも，また作業物質にも何の変化も残さずに無限に多くの仕事をさせることができる．この熱機関を**第 1 種の永久機関**という．第 1 種の永久機関の効率は無限大で，まさに夢のような機械である．もちろん第 1 種の永久機関は熱の基本法則(Ｉ)に反しているので，実際に作り出せるものではない．

次に基本法則(II)に反して低温側から Q' の熱をくみ出し高温側に Q'' の熱を運ぶ熱の輸送装置 P_{II} が作れたと仮にしてみよう(図 2.8)．基本法則(Ｉ)より熱の発生は差し引き零でなければならないから $Q'=Q''$ である．P_{II} と勝手な熱機関 $T(Q, Q' : W)$ を合成した複合機関を先と同様に考える．これによって高温熱源から $Q-Q'$ の熱をもらい，それをすべて仕事に変えることができる．このように低温熱源を必要とせず，ただ一つの熱源の熱をすべて仕事に変える装置を**第 2 種の永久機関**という．自然界には熱源となるものは限りなくあるので，それを使えば第 2 種の永久機関は果てしなく多くの仕事を生み出すことを可能にする．やはり夢のような機械である．もちろん，これも基本法則(II)に反しているので実際には作り出せない．

第 2 種の永久機関の効率 η_{II}

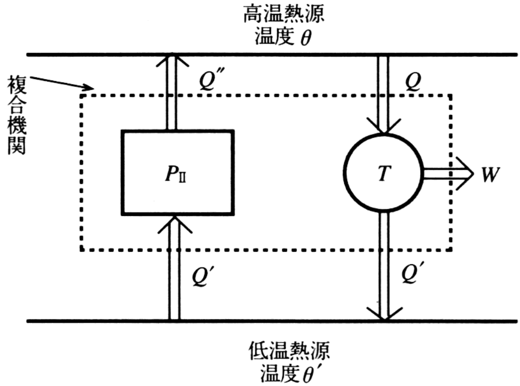


図 2.8 第 2 種の永久機関は低温側から高温側への熱の輸送装置 P_{II} と熱機関 T とを組み合わせた複合機関として表わせる.

$$\eta_{\mathrm{II}} = W/(Q-Q') \tag{2.5}$$

は，熱と仕事の変換率を決める重要な定数であり，すべての熱機関の効率は常に η_{II} より小さいことが後でわかる．第 2 種の永久機関が実現不可能であること，すなわち，他に何の変化も残さずに熱をすべて仕事に変えてしまうことはできないという事実を**トムソンの原理**ということがある．トムソンの原理は，先のクラウジウスの原理と同等である．

カルノーの原理

さて以上は現実に存在できない永久機関についての考察であった．では実際に実現できる熱機関の効率に対して基本法則(Ⅰ),(Ⅱ)はどんな制限を加えるであろうか．

熱機関の効率 η を二つの段階に分けて考える．第 1 段階は有効熱の割合 ξ である．

$$\xi = (Q-Q')/Q \tag{2.6}$$

で定義する．仕事を生み出すために有効に使われた熱の比率である．第 2 は有効熱を実際に仕事に変える変換率 ζ であり，

$$\zeta = W/(Q-Q') \tag{2.7}$$

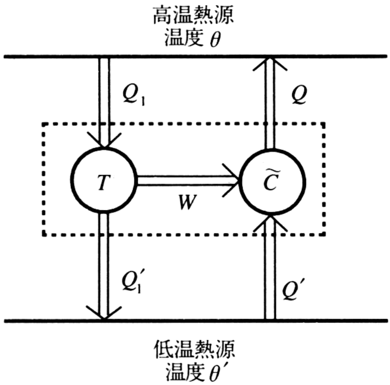


図2.9 任意の熱機関 T とカルノーの逆サイクル $\tilde{C}$ を組み合わせた複合機関の性質からカルノーの原理は導かれる.

で定義する. これは先に第2種永久機関の効率と呼んだものと同じ量である. 熱機関の効率はその二つの積である.

$$\eta = \xi \cdot \zeta \tag{2.8}$$

図2.9のように二つの熱機関 $C(Q, Q' : W)$ と $T(Q_1, Q_1' : W)$ の複合機関を考えよう. 一方はカルノーの逆サイクル $\tilde{C}$ で作動し, もう一方は必ずしも準静的過程でないサイクル T とする. それぞれの熱機関に対する (ξ, η, ζ) をそれぞれ添字をつけて, (ξ_C, η_C, ζ_C), (ξ_T, η_T, ζ_T) と書こう. 定義に従って,

$$\begin{aligned} \eta_T &= W/Q_1 & \eta_C &= W/Q \\ \xi_T &= 1 - Q_1'/Q_1 & \xi_C &= 1 - Q'/Q \\ \zeta_T &= W/(Q_1 - Q_1') & \zeta_C &= W/(Q - Q') \end{aligned} \tag{2.9}$$

である. 複合機関のする仕事は差し引き零であるから, 熱の基本法則(I), (II)より,

$$Q - Q_1 = Q' - Q_1' \leqq 0 \tag{2.10}$$

である. 第1の等式は熱の生成・消滅がないという基本法則(I)より, 不等号を含む第2の式は熱が低温から高温には流れないという基本法則(II)による. 不等号は複合機関のどこかに不可逆過程がある場合, すなわち熱

機関 T が不可逆の場合である．

(2.9)と(2.10)を使うと結局次の関係式が得られる．

$$\eta_T \leqq \eta_C$$
$$\xi_T \leqq \xi_C \qquad (2.11)$$
$$\zeta_T = \zeta_C$$

熱機関 T がやはりカルノー・サイクルで作動する場合には複合機関のどこにも不可逆過程がないから，$\eta_T = \eta_C$ である．このことはすべてのカルノー・サイクルの効率は二つの熱源の温度 θ と θ' だけの関数であることを示している．同様なことは ξ_C, ζ_C についても言えるから，それぞれを

$$\eta_C = \eta_C(\theta, \theta')$$
$$\xi_C = \xi_C(\theta, \theta') \qquad (2.12)$$
$$\zeta_C = \zeta_C(\theta, \theta')$$

と書くことにする．(2.11)の第3式は特に注目に値する．すなわち，有効熱から仕事への変換は可逆，不可逆の違いによらずどんな熱機関に対しても一定である．これについては後で再検討しよう．(2.11)の意味を効率 η について整理すると次のようになる．

（i） すべての熱機関の中でカルノー・サイクルの効率が最大である．

（ii） 不可逆な熱機関の効率は常に $\eta_C(\theta, \theta')$ より小さい．

(iii) 効率が $\eta_C(\theta, \theta')$ より小さい熱機関は不可逆な熱機関である．

作業物質の種類や圧力条件の違いによらず成立する

$$\eta_T \leqq \eta_C(\theta, \theta') \qquad (2.13)$$

の関係を**カルノーの原理**と呼ぶ．カルノーの原理によれば，カルノー・サイクル $C(Q, Q' : W)$ から α 倍の仕事 αW を取り出すには高温熱源からやはり α 倍の熱 αQ を受け取ればよいことがわかる．またそのとき低温熱源に排出する熱量もやはり α 倍の $\alpha Q'$ になる．これを**カルノー・サイクルの相似則**という．

カルノーの普遍関数

カルノーの原理を微小温度差 $\delta\theta = \theta - \theta'$ の二つの熱源の間で作動する

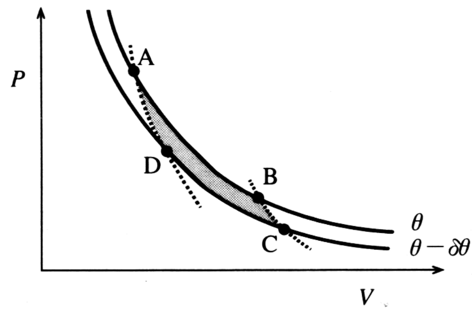


図2.10　微小温度差 $\delta\theta$ をもつ二つの熱源の間で作動するカルノー・サイクル.

カルノー・サイクルに適用しよう. $\eta_C(\theta, \theta')$ を $\delta\theta$ でテイラー展開して $\delta\theta$ の1次まで考えると,

$$\eta_C(\theta, \theta-\delta\theta) = \eta_C(\theta, \theta) - \left(\frac{\partial \eta_C}{\partial \theta'}\right)_{\theta'=\theta} \delta\theta \tag{2.14}$$

である. 右辺第1項は温度差がないときの効率である. 図2.10からわかるように $\delta\theta \to 0$ のとき, カルノー・サイクルの仕事 W(=ABCDの面積)は零になるから

$$\eta_C(\theta, \theta) = \lim_{\delta\theta \to 0} W/Q = 0 \tag{2.15}$$

である. したがって, (2.14)は

$$\eta_C(\theta, \theta-\delta\theta) = \frac{1}{C(\theta)} \cdot \delta\theta \tag{2.16}$$

と書くことができる. カルノーの原理によれば, $C(\theta)$ は作業物質の種類や圧力条件によらない温度 θ だけの関数である. $C(\theta)$ を**カルノーの普遍関数**と呼ぶ. $C(\theta)$ は ポイント 3 で熱力学的な温度を厳密に定義し直すとき大事な働きをする.

例題 2.2

カルノー関数の普遍性を理解するために, 先に述べた水車のたとえを用いて考えてみよ.

［**解**］ 高度 h の水源から水量 M を落下させ, 落差 δh に相当する位置

エネルギー $Mg\delta h$ を仕事 W^* として取り出す．熱機関が取り入れる熱量 Q に相当するのは水車の場合位置エネルギー Mgh であり，排出する熱量 Q' に相当するのは，やはりそこでの位置エネルギー $Mg(h-\delta h)$ である．熱機関との対応関係を $\Longleftrightarrow$ で表わすと，

$$Q \Longleftrightarrow Mgh, \quad Q' \Longleftrightarrow Mg(h-\delta h), \quad W \Longleftrightarrow W^*(=Mg\delta h)$$

であるから，水車の効率 η^* は，

$$\eta^* = \frac{W^*}{Mgh} = \frac{Mg\delta h}{Mgh} = \frac{1}{h}\delta h$$

と書ける．つまり水車の場合に対するカルノー関数 $C^*(h)$ は

$$C^*(h) = h$$

となる．明らかに $C^*(h)$ は，水車の作業物質として水の代りに砂利や小麦粉を使ってもその関数形は変らないのである．これがカルノー関数を普遍関数と呼ぶ理由である． ▮

実際に熱機関におけるカルノー関数 $C(\theta)$ の形はエネルギー保存則を使わなければ求まらないので，ポイント 3 で決めることにする．

熱と仕事の等価性：熱の仕事当量

(2.12)において，有効熱から仕事への変換率 ζ が二つの熱源の温度 θ, θ' だけの関数であり，しかも可逆および不可逆なすべての熱機関において共通であることを示した．

そこで，次の例題を考えてみよう．

例題 2.3

熱から仕事への変換率 ζ は次式で表わされる．

$$\zeta = \frac{W}{Q-Q'} = \zeta_C(\theta, \theta') \qquad (2.17)$$

ここで $\zeta_C(\theta, \theta')$ が，実は θ にも θ' にも依存しない定数であることを示せ．

［**解**］ 図 2.11(a)に示すように，二つのカルノー・サイクル $C_1(Q_1, Q_3$:

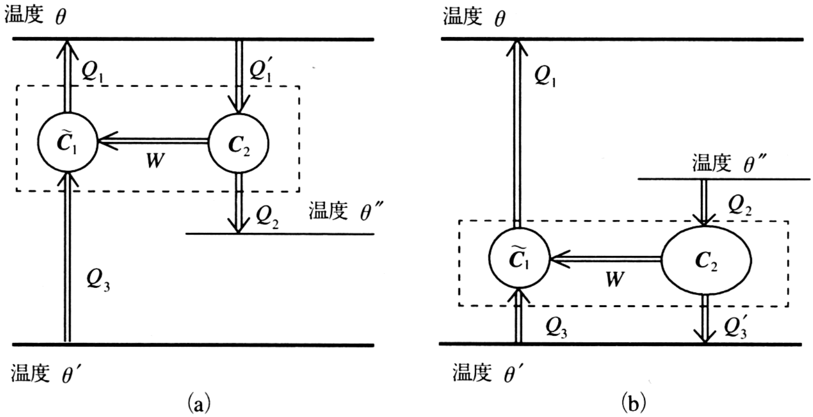


図2.11 違った温度をもつ三つの熱源の間で作動する二つのカルノー・サイクル C_1, C_2 の複合機関.

W) と $C_2(Q_1', Q_2 : W)$ を考える. 一方は温度 θ, θ' の熱源の間で作動し, もう一つは温度 θ, θ'' の熱源の間で働く. 温度は $\theta' < \theta'' < \theta$ としておく. C_1 は逆サイクルで働き, 合成したサイクルでは正味の仕事が差し引き零とする. C_1 および C_2 のそれぞれの変換率 ζ を ζ_1, ζ_2 と書けば, 定義に従って

$$W = \zeta_1(Q_1 - Q_3) = \zeta_2(Q_1' - Q_2) \qquad (2.18)$$

である. 一方, 熱の基本法則から1サイクルの後に熱の生成・消滅は相殺して零でなければならない. すなわち,

$$Q_1 - Q_1' + Q_2 - Q_3 = 0$$

である. 上の二つの式から $\zeta_1 = \zeta_2$, すなわち

$$\zeta_C(\theta, \theta') = \zeta_C(\theta, \theta'') \qquad (2.19)$$

となる. かくして ζ_C は低温側の温度によらないことがわかる.

次に図2.11(b)のように $C_2(Q_2, Q_3' : W)$ を温度 θ'', θ' の二つの熱源の間で作動させよう. やはり正味の仕事は零である. 前と同じ考察からこんどは,

$$\zeta_C(\theta, \theta') = \zeta_C(\theta'', \theta') \qquad (2.20)$$

が得られ, ζ_C は高温側の温度にもよらないことが示せる. このようにし

て結局のところ，有効熱から仕事への変換率 ξ は，熱源の温度によらない一定値を取ることがわかった． ▌

もちろん，(2.11)からこの結論は可逆および不可逆なすべての熱機関において成立する．ξ は熱から仕事への変換率を決める普遍定数で，以後これを J と表わし**熱の仕事当量**と呼ぶことにする．

勝手な熱機関 $T(Q, Q' : W)$ で失われた熱 $\varDelta Q = Q - Q'$ は，

$$J\varDelta Q = W \tag{2.21}$$

に従って仕事に変換される．左辺を $\varDelta Q$ のもっている熱エネルギー，右辺を仕事エネルギーと呼ぶことにすれば，(2.21)はその2種類のエネルギーが等価であることを示している．仕事のエネルギーは，力学で学んだように**ジュール**(Joule)の単位で測られ，一方，熱は**カロリー**(cal)の単位で測られた．したがって熱の仕事当量 J はカロリーの単位をジュールの単位に変換する変換定数ということになる．

(2.21)は熱から仕事へ，仕事から熱への換算規則を与える以上に，いろいろと深い内容を含んでいる．少しふり返って復習してみよう．

まず(2.21)は熱が何の工夫もなく仕事に転換することを主張するものではない点に注意しよう．$\varDelta Q$ に相当する仕事 $J\varDelta Q$ を生み出すためには，高温と低温の二つの熱源の間に熱が流れなければ仕事は生じないのである．あるいは逆に，カルノーの逆サイクルを使えば，W の仕事によって W/J の熱を高温側に運べる．熱の仕事当量 J は先に述べた第2種の永久機関の効率に他ならない．したがって熱と仕事の可換性にだけ注目すれば，第2種の永久機関が存在してもよさそうに思えるかもしれない．しかし，ただ一つの熱源だけから仕事を取り出そうとするところに第2種の永久機関の無理があったわけだ．

次に，(2.21)は熱量が保存量でも，また状態量でもないことを端的に示している点に注意しよう．熱が保存量でないことは，熱機関の1サイクルの後に環境も含めて $\varDelta Q$ の熱が失われていることからすぐにわかる．次に状態量であるかどうかである．まず状態量の定義を復習しておく．一般に物質が熱平衡状態にあるとき一意的に値が決まる物理量が状態量であっ

た．したがって，仮に熱量が状態量なら1サイクル後に作業物質はもとの状態に戻っているので熱量の増分も零でなければいけない．しかるに(2.21)より熱量は W/J だけ増しているのだから熱は状態量ではないと結論できる．同じ論法で仕事 W も状態量でないことはすぐ示せる．

(2.21)は以上述べたように熱機関の動作原理であることがわかった．最後に，これを ポイント 3でも使う形式に書き改めておこう．図2.12のように任意のサイクル S に沿って状態を準静的に変化させる．微小区間 δS の間に外部にする仕事を δW，外部から受け取る熱を δQ と書くと，1周積分は(2.4)を使うと

$$\oint_{S\,\text{準静}} (J\delta Q - \delta W) = \sum_i \oint_{C_i} (J\delta Q - \delta W) = 0 \qquad (2.22)$$

を満足することがわかる．

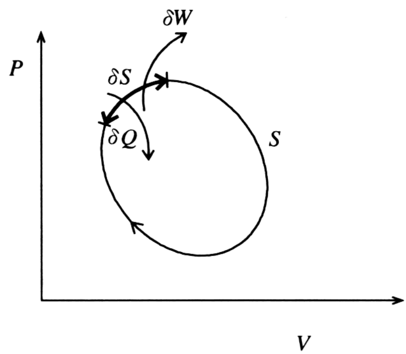


図2.12 微小な準静的変化 δS に沿っての熱量 δQ，仕事 δW の変化．

次に不可逆サイクルの場合を考えよう(図2.13)．その間一般に物質は熱平衡状態にないから，その変化をグラフ上に描くことはできないが1サイクルという気持を表わすために一応破線で示すことにする．このような不可逆サイクルに対して熱と仕事の等価性(2.21)はどう表現されるだろうか．

ここでまず注意すべきことは，(2.22)の左辺の1周積分は物質が熱平衡状態になくても意味がある点である．物質が不可逆変化をしている間も物

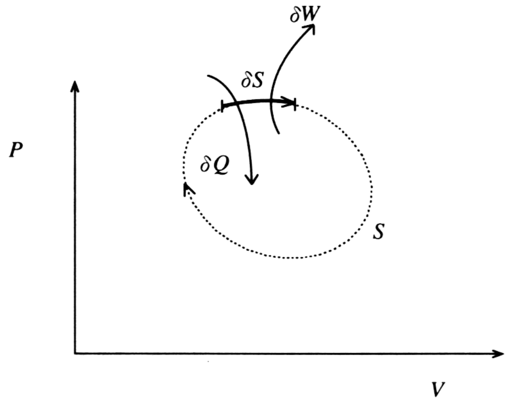


図 2. 13 微小な不可逆変化 δS に対しても $\delta Q, \delta W$ は環境の変化量として明確な意味をもっている．

質と接触している環境の状態は各瞬間ごとに確定しているので，δQ や δW は明確な意味をもっている．したがって任意の不可逆サイクル S に対しても

$$\oint_{S\,\text{不可逆}} (J\delta Q - \delta W) = \sum_i \oint_{T_i} (J\delta Q - \delta W)$$

として常に微小な熱機関 T_i の合成サイクルとして表現できる．ここで T_i は温度 θ_i と θ_i' の間で作動する．また θ_i, θ_i' はそれぞれの瞬間の環境の温度である．ところが，どんな不可逆熱機関 T_i に対しても

$$\oint_{T_i} (J\delta Q - \delta W) = 0$$

が成立するというのが(2. 21)の意味であるから，結局

$$\oint_{S\,\text{不可逆}} (J\delta Q - \delta W) = 0 \qquad (2.\,23)$$

が成立する．このように不可逆サイクルに対しても 1 周積分が零になるのは，物質の状態によらず環境が熱機関の動作を本質的に支配しているからに他ならない．環境が決めようとする変化の道すじと実際の物質変化の道すじとが一致する特殊なケースが準静的過程であると言ってよい．

ポイント 3

エネルギーの原理

エネルギー原理の発見によって，それまで個別的に進歩してきた熱の知識は一挙に総合され普遍的な体系へと飛躍する．熱学のみならず，その後の物理学はエネルギー原理に導かれて発展したと言っても過言ではない．エネルギーはそれまでの自然観を一新するほどに画期的な概念であるだけになかなかわかりにくいところがある．この ポイント では，あるときは熱として，またあるときは仕事として姿を変えて発現する物理量(内部エネルギー)が存在することを学ぶ．先に学んだ熱と仕事の等価性はエネルギー保存則の結果の一つである．エネルギー保存則を基礎にして，温度の概念を明確にすることができる．また物質の理解も著しく進歩することを理想気体を例にして説明しよう．

エネルギー保存則とは

古典力学では，粒子の運動エネルギーと位置エネルギーとは互いに移り変れる性質があり，その両者を合わせた力学的エネルギーは常に一定であることを学んだ．これはエネルギー保存則の中では一番わかりやすいものの一つである．

ところで，自然界にはそのような力学的エネルギー以外のものもある．たとえば電磁気的，あるいは化学的エネルギーなどである．しかも，それらは別のエネルギー間においても互いに移り変ることができる．たとえば水力発電は貯水池の水の位置エネルギーを電気的エネルギーに変換する．さらにそれを化学物質のエネルギーに変換して蓄えたものが電池である．このようにエネルギーはあるものから別のものへとその形態を変える．しかし，変換前と後のエネルギーは等量であるというのがエネルギー保存の原理である．もちろんその変換の際に損失のエネルギーがあればそれも加えておく．つまり，さまざまな変化が見かけ上生じても，すべての変化を考えに入れればエネルギーの総量は増えもせず，減りもしないということである．そんなところからエネルギー保存の原理を**エネルギー不生・不滅の原理**ともいう．したがって，すべての種類のエネルギーはジュールという共通の単位で測られる．

例題 3.1

それでは原理とはいったい何だろうか．その意味を少し考えてみよ．

［**解**］ エネルギーの形態変化に応じて，我々は多種多様な自然現象を観察する．注目する現象において，もしも化学的エネルギーが中心的な役割を果すとき，それを我々は化学的現象と呼ぶ．太陽の回りをまわる惑星の運動は，したがって力学的現象というわけである．また電気的エネルギーと化学的エネルギーの変換過程が特に重要である現象，たとえば水の電気分解や電池の中で起こる現象などは電気化学的現象である．自然現象をエネルギーの観点からこのように分類して考えてみると，それぞれの現象に

はある一定の固有のきまりがあることがわかってくる．それを**法則**と呼ぶ．たとえばオームの法則は電気現象を，ニュートンの法則は力学現象を正しく記述するという具合に，法則にはそれぞれ固有の現象が対応している．ところが，エネルギーが保存するという性質はあらゆる種類の現象に共通しており，単に法則と呼ぶにはあまりに広く普遍的な性質である．そのように個別の対象にとらわれず例外なく適用される自然のきまりに対して**原理**という言葉が使われる． ▌

実際のエネルギー変換の技術には常にエネルギーの損失が伴う．その損失を正確に評価することはとてもむずかしい．しかし，それにも拘らずエネルギー保存の原理をどのようにして認めればよいか．そんな疑問に対して物理学では次のように考える．ここでもやはり原子論の立場に立つ．分子・原子や核子・素粒子の変化や反応過程に注目する．

まず基本となる過程，いわば**素過程**においてエネルギーが不変に保たれていることを実験と理論をとおして立証するのである．これによって，素過程の多数の集合として構成される全体の変化過程においてもエネルギーの原理は成立することになる．たとえば，力学で学ぶエネルギー保存則は古典的粒子の素過程，つまりニュートン力学の一つの帰結に他ならない．今日まで知られている素過程でエネルギー原理が破れているものはない．ある時期にその原理が破れていると思えても，実は後になってからエネルギーの未知の形態やそれを担う物質粒子が発見されて結局エネルギー原理が確認されることもある．原子核のβ崩壊やニュートリノの発見もそのようにして行われたのである．エネルギー不生・不滅の原理は人間が知った最高の自然の摂理の一つとなっている．

現代科学において不動の地位にあるエネルギー原理も最初に発見された当時はけっして今のように整理されたものではなかった．それは先に述べた蒸気機関というきわめて実際的な技術の中から発見されたのである．

熱の問題に戻ろう．図3.1に示すようにある物体が外界からΔQの熱をもらい，かつ外界にΔWの仕事をしてA状態からB状態に変化したとしよう．ポイント2で学んだ熱と仕事の等価性によれば，このとき物体は外

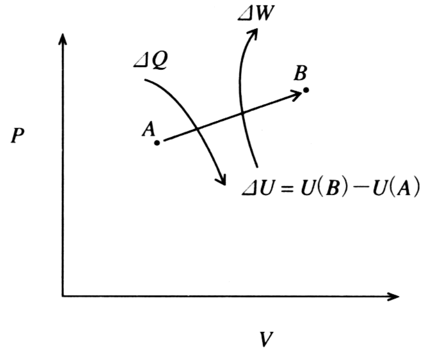


図 3.1 A から B への状態変化の間に生じる熱量と仕事の発生量 ΔQ, ΔW を補てんするエネルギーの形態が内部エネルギー U である.

界に対し全体として $\Delta W - J\Delta Q$ のエネルギーを排出したことになる. ではこのエネルギーはいったいどこから供給されたのだろうか. 物体が熱や仕事とは別の形態のエネルギー U をもっており, その一部を使って $\Delta W - J\Delta Q$ のエネルギーを外界に送り出したと考えてみる. つまり, A, B 状態での U の値を $U(A), U(B)$ として,

$$U(A) - U(B) = \Delta W - J\Delta Q \tag{3.1}$$

を満足する新しいエネルギーの形態 U が存在するとすれば, 変化の前後でエネルギーの総量は変らない. すなわち, エネルギーの不生・不滅が確認できることになる. (3.1)を満たす U をその物体の**内部エネルギー**と呼ぶ. 実際に内部エネルギーが存在することを次に示そう.

内部エネルギー：熱学におけるエネルギー保存則

図 3.1 の変化 $\overrightarrow{AB}$ が非常に小さいものとして, 微小な熱と仕事の授受を $\delta Q, \delta W$ と書こう. このとき変化が非常にゆっくりとすれば, すなわち準静的変化では(2.1)と同様に

$$\delta Q = C_V \delta\theta + \Pi \delta V \tag{3.2}$$

$$\delta W = P\delta V \tag{3.3}$$

と書ける. ただし, 以下でも相変化のない状況を考えるので潜熱は省く.

$\delta\theta, \delta V$ は注目する系の温度上昇と体積膨張で，P は圧力である．外部環境が失ったエネルギー $J\delta Q-\delta W$ がそっくりその部分系の物質のエネルギーの増加量になっていることが示せれば，エネルギー保存則の正しさが主張できる．すなわち，エネルギー保存則を導くには，温度 θ と体積 V のある関数 $U(\theta, V)$ が存在して，その変化量 δU が

$$\delta U = J\delta Q-\delta W \tag{3.4}$$

と表わせることを示せばよい．(3.4)を満たす関数 $U(\theta, V)$ が内部エネルギーである．

例題 3.2

ところで内部エネルギーは実際に存在するだろうか．

［**解**］ 仮にそのような関数 $U(\theta, V)$ が存在しなければエネルギー保存則は成立するはずがないのである．

二つのステップに分けて(3.4)を満たす内部エネルギーが存在することを証明しよう．まず第1ステップは準静的変化に対して(3.4)を満足する関数 $U(\theta, V)$ が存在することを示す．すなわち，

$$\delta U = (J\delta Q-\delta W)_{準静} \tag{3.5}$$

囲みコラムで示すストークスの定理によると，このような $U(\theta, V)$ が存在する条件は任意の準静的サイクル S に沿って，

$$\oint_{S\,準静}(J\delta Q-\delta W) = 0 \tag{3.6}$$

が成立することと同等である．(3.6)を微小量 $J\delta Q-\delta W$ の**全微分条件**と呼ぶ．ところで全微分条件(3.6)は **ポイント 2** で求めた関係式(2.22)に他ならない．すなわち熱と仕事の等価性よりこの全微分条件は常に成立するのである．したがって，(3.5)を満足する関数 $U(\theta, V)$ は確かに存在すると結論できる．これで第1ステップの証明は終った．

さて次に上の結論を，不可逆過程を含むすべての微小変化に対して一般化するのが第2のステップである．実はこのように二つのステップに分けなければいけない理由は，上に述べたストークスの定理が準静的なサイク

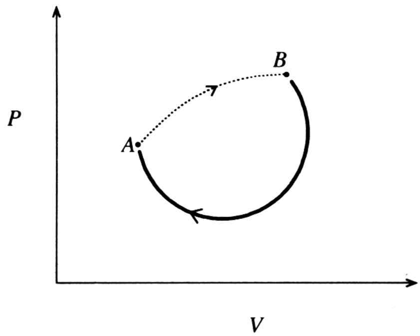


図 3.2 不可逆変化 $\overset{\rightsquigarrow}{AB}$ に伴う内部エネルギーの変化量は，A から B への任意の準静的変化での内部エネルギー変化量と同じである．

ル S に対してしか成立しないからである．不可逆変化の場合には各瞬間ごとに状態量が確定しているわけではないから(3.2), (3.3)は成立しないが，ポイント2の結果を使えば以下に示すように同様に考えてよいことがわかる．いま不可逆変化 $\overset{\rightsquigarrow}{AB}$ を含む一つのサイクル S を図3.2のように考える．$\overset{\rightsquigarrow}{AB}$ は準静的変化でないからグラフ上には描けないが，一応破線で書いておく．B から A への変化は準静的過程とする．ポイント2で述べた熱と仕事の等価性(2.23)によって，$J\delta Q-\delta W$ を不可逆過程を含むサイクル S に沿って1周積分したものについてはやはり零である．

$$\int_{\overset{\rightsquigarrow}{AB}}(J\delta Q-\delta W)+\int_{\overrightarrow{BA}}(J\delta Q-\delta W) = 0 \tag{3.7}$$

第2項は準静的変化であるからストークスの定理が使えて

$$\int_{\overrightarrow{BA}}(J\delta Q-\delta W) = \int_{\overrightarrow{BA}}\delta U = U(A)-U(B)$$

である．したがって(3.7)は

$$U(B)-U(A) = \int_{\overset{\rightsquigarrow}{AB}}(J\delta Q-\delta W) \tag{3.8}$$

となる．ここで A と B の状態差が非常に小さい極限を考えると(3.8)の積分がはずせる．すなわち $\delta U=U(B)-U(A)$ とおいて

$$\delta U = J\delta Q-\delta W$$

◆ **全微分の条件** ◆

独立変数 (x, y) の関数を $\varphi(x, y), \psi(x, y)$ とする．このとき，

$$\varphi\delta x+\psi\delta y$$

で定義される微小量について次の**ストークスの定理**が成立する：

$$\oint_S(\varphi\delta x+\psi\delta y) = \iint_S\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)\delta x\delta y$$

左辺は図 3.3 のような任意の閉曲線 S に沿った 1 周の線積分であり，右辺は S が囲む領域での面積積分である．

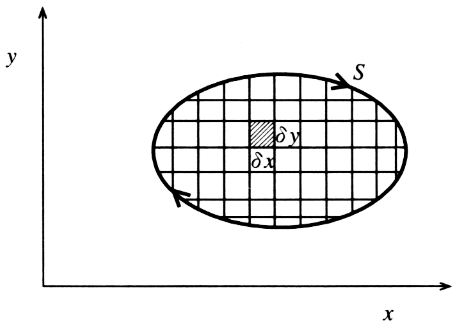


図 3.3 ストークスの定理は，準静的変化 S による 1 サイクルにわたった線積分と，それによって囲まれる領域での面積積分とが一致することを示す．

ストークスの定理によると，1 周積分が常に零である条件，すなわち全微分条件はいたるところで

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

が成立することである．言い換えれば，ある関数 $\Phi(x, y)$ が存在して

$$\varphi=\frac{\partial\Phi}{\partial x},\quad \psi=\frac{\partial\Phi}{\partial y}$$

と書けることに他ならない．要するに，全微分条件が満たされれば，

$$\delta\Phi=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)\delta x+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)\delta y=\varphi\delta x+\psi\delta y$$

を満足する関数 $\Phi(x, y)$ が存在する．このとき $\varphi\delta x+\psi\delta y$ を関数 $\Phi(x, y)$ の**全微分**という．$\varphi\delta x+\psi\delta y$ が $\Phi(x, y)$ の全微分であるとき，それを図 3.2 の B から A まで線積分した値は，

$$\int_B^A(\varphi\delta x+\psi\delta y)=\int_B^A\delta\Phi=\Phi(A)-\Phi(B)$$

となり，積分路のとり方によらないことがわかる．

簡単な例で $\varphi\delta x+\psi\delta y$ が全微分になるのは非常に限られた条件の下であることを示そう．a, b, c, d を定数として

$$x^a y^b\cdot\delta x+x^c y^d\cdot\delta y$$

の微小量を考える．上の全微分条件が満たされるのは，

$$a=d=c-1,\quad b=c$$

に限られる．このとき対応する関数 Φ に対して

$$\delta\Phi=x^{c-1}y^c\cdot\delta x+x^c y^{c-1}\cdot\delta y$$

であり，具体的に Φ を積分して求めれば，

$$\Phi=\frac{1}{c}x^c y^c+\text{定数}$$

である．すなわち $\Phi(x, y)$ が存在する．$c=0$ のときは $\Phi(x, y)=\log xy$ ＋定数 である．

ある微小量が全微分でない場合にも，それに関数 $W(x, y)$ を掛けた微小量が全微分になる場合がある．たとえば，

$$\delta x+\frac{x}{y}\delta y$$

は全微分条件を満たさない．しかし，これに $W(x, y)=y$ を掛けると，

$$y\cdot\delta x+x\cdot\delta y$$

は，$\Phi=xy$＋定数，という関数の全微分である．このようなとき，$W(x, y)$ を**積分因子**と呼ぶ．

が得られる．これは始めに証明しようとした関係(3.4)に他ならない． ▮

(3.4)の解釈はいろいろと可能である．いずれにしても物体の内部エネルギーの変化量 δU と外界のエネルギーの変化量 $\delta W-J\delta Q$ を加え合わせると常に零であることを表現している．つまりエネルギーの不生・不滅の原理である．

(3.4)が主張するもう一つの大切な点は，内部エネルギーという新しい形態のエネルギーの存在である．すべての物質は，たとえば一杯のコーヒーも一粒の小石も，それぞれに固有の内部エネルギーをもっている．その

ような内部エネルギーの発見によって熱学におけるエネルギー保存則は確立したのである．

$U(\theta, V)$ の具体的な関数形がわからないのに，その存在が示せるということを不思議に思う諸君がいるかもしれない．たしかに不思議ではあるが，それがストークスの定理の偉大なところである．

状態の変化と状態量の微分の書き方

さてここで状態変化を記述する方法について整理しておこう．これまでの議論では物理量の微小な変化を δQ や $\delta W, \delta U$ のように δ という同じ記号をつけて表現してきた．しかし，δU は物質のもつ状態量 U の変化であり，δQ や δW はその変化を引き起こす原因となる微小量であるから，両者の役割は明らかに違うものである．この点をはっきり示す意味で，状態量の変化については，$dU, dV, d\theta$ のように d という記号をつけた**微分量**で表わすことにする．一方，状態量ではない物理量，Q や W の微小変化量に対しては $d'Q, d'W$ のように区別して書くように約束しよう．したがって，エネルギー保存則(3.4)は

$$dU = Jd'Q - d'W \tag{3.9}$$

である．また準静的変化に対する(3.2), (3.3)は

$$d'Q = C_V d\theta + \Pi dV$$

$$d'W = PdV$$

である．こうしておけばいくつかの状態量の間の関係も見やすくなるし，微分の関係式も取り扱いやすくなる．

準静的変化に対するエネルギー保存則は，$d'Q, d'W$ を(3.9)に入れて，

$$dU = JC_V d\theta + (J\Pi - P)\,dV$$

となる．一方，内部エネルギー U は θ と V の関数であるから，

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV \tag{3.10}$$

が常に成立する．右辺の $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$ は V を一定にして $U(\theta, V)$ を θ で微分する意味である．$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta$ も同様である．このような記法は数学で学ぶ

偏微分を利用したものであるが，それに少し工夫をほどこし，括弧の外に V や θ の添字を付けてある．これは U が θ と V だけの関数であることをはっきり示すためである．少しくどい書き方であるが間違いないようにする記法なので慣れておくとよい．

上の二つの式を比べて，$d\theta$ と dV の係数が等しいことから，

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{J}\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V \\ \Pi &= \frac{1}{J}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right\} \end{aligned} \tag{3.11}$$

となり，C_V も Π も内部エネルギー $U(\theta, V)$ から一意的に求められることがわかる．

この ポイント では温度上昇 $d\theta$ と体積膨張 dV の二つの変化にだけ注目して内部エネルギー $U(\theta, V)$ の存在を証明した．しかし，冒頭で述べたように自然界にはその二つの効果だけではなく，もっと多様な変化がある．それらも含めて熱力学のエネルギー保存則は成立する．

理想気体の性質

エネルギー原理の発見によって自然現象の理解は飛躍的に拡大する．ここでは内部エネルギー U がわかると，それから物質の性質が具体的に導けることを示そう．残念ながら熱学の範囲で一般の物質の内部エネルギー関数 $U(\theta, V)$ の具体的な形を決めることはできないので，ここでは理想気体の例で説明することにする．理想気体は簡単な考察で $U(\theta, V)$ の関数形を決めることのできる貴重な例である．

(i) 理想気体の比熱

セルシウス温度 θ の代りに，先に述べた気体温度 T を使って以下の議論をしよう．ベルヌーイの気体分子運動論で述べたように，1モルの単原子分子からなる理想気体の内部エネルギー U は温度だけの関数である．

$$U = \frac{3}{2}RT \tag{3.12}$$

また状態方程式は

$$PV = RT \tag{3.13}$$

である．R は気体定数であり，$T=\theta+273.15$ である．理想気体に対するこの二つの関係を微分量 dU, dT, dP, dV の間の関係として書くと，それぞれ

$$dU = \frac{3}{2}RdT \tag{3.14}$$

$$PdV + VdP = RdT \tag{3.15}$$

となる．(3.11)を使うと

$$\left.\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{J}\frac{3}{2}R \\ \Pi &= \frac{1}{J}P \end{aligned}\right. \tag{3.16}$$

が得られる．これを(3.9)に代入すれば(3.15)を使って

$$\begin{aligned} d'Q &= C_V dT + \frac{P}{J}dV \\ &= \left(C_V + \frac{R}{J}\right)dT - \frac{V}{J}dP \end{aligned} \tag{3.17}$$

となる．圧力一定($dP=0$)の変化に対する比熱，すなわち定圧比熱 C_P は定義に従って，

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_{P=\text{一定}} \\ &= C_V + \frac{R}{J} \end{aligned} \tag{3.18}$$

であることがわかる．これを**マイヤーの関係式**という．マイヤーの関係式は，熱の仕事当量 J が定圧および定積比熱 C_P, C_V の測定から

$$J = \frac{R}{C_P - C_V}$$

と決定できることを示している．マイヤーはこの式を使って気体の比熱 C_P と C_V を精密に測定することによって熱の仕事当量 J を決定し，エネルギー保存則の正しさを立証しようとした．

例題 3.3

理想気体の比熱はどのように与えられるか．

［**解**］(3.16)と(3.18)を合わせて，理想気体の比熱は

$$C_V = \frac{1}{J}\frac{3}{2}R$$
$$C_P = \frac{1}{J}\frac{5}{2}R \qquad (3.19)$$

となり，温度によらず一定値であることがわかる． ▮

(ii) 理想気体の断熱変化

断熱変化では

$$d'Q = 0 \qquad (3.20)$$

である．したがって，エネルギー保存則(3.9)は(3.14)，(3.15)を代入して，

$$\begin{aligned} 0 &= dU + d'W \\ &= JC_V dT + PdV \\ &= \frac{J}{R}(C_P PdV + C_V VdP) \end{aligned}$$

と書ける．最後の式を書き換えれば

$$0 = \frac{C_P}{C_V}\frac{1}{V}dV + \frac{1}{P}dP$$

であるから，両辺を積分して

$$PV^{\gamma} = 一定 \qquad (\gamma = C_P/C_V \doteqdot 1.67) \qquad (3.21)$$

の関係が断熱変化では成立することがわかる．これは状態方程式 $PV = RT$ を用いると

$$TV^{\gamma-1} = 一定, \qquad T^{\gamma}P^{1-\gamma} = 一定 \qquad (3.22)$$

と書き換えることもできる．γ は**ポアソン比**と呼ばれる量であるが，それが比熱比 C_P/C_V に等しいことがわかる．ポアソン比 γ は元来，気体の力学的な性質である圧縮率を説明するために導入された経験的なパラメターであった．断熱変化の下での圧縮率 κ_S は

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_{\text{断熱}} \tag{3.23}$$

によって定義される．実際に断熱変化の関係(PV^γ＝一定)を微分すれば

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)_{\text{断熱}} = -\frac{V}{\gamma P}$$

であるから，

$$\kappa_S = \frac{1}{\gamma P}$$

である．一方，等温変化の下での圧縮率 κ_T は同様に

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_{\text{等温}} \tag{3.24}$$

である．等温変化ではボイルの法則(PV＝一定)が成立するから，やはり両辺を微分して

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)_{\text{等温}} = -\frac{V}{P}$$

を使えば，

$$\kappa_T = \frac{1}{P}$$

である．したがって，ポアソン比 γ は，κ_S と κ_T の比で

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \tag{3.25}$$

と表わせる量である．このように気体の力学的性質を表わすポアソン比 γ が，気体の熱的性質を表わす比熱比 C_P/C_V に等しいというのが(3.21)の主張するところである．このように見かけ上はまったく異質に思える二つの量 κ_T/κ_S と C_P/C_V が一致するのは現象の背後にエネルギー保存の原理が成立しているからに他ならない．この関係式が理想気体に限らず一般の物質に対しても成立することは ポイント 5 で示そう．

カルノー・サイクルの効率と熱力学的温度の定義

カルノー・サイクルの効率 $\eta_C(\theta, \theta')$ は作業物質の種類によらない普遍的な関数であることを先に学んだ．ここでは1モルの理想気体を作業物質

にしてその関数形を決定しよう．もちろんそれができるのはエネルギー保存の原理が基礎になっているからである．セルシウス温度 θ, θ' に代って対応する気体温度 T, T' を用いて効率 $\eta_C(T, T')$ を決める．

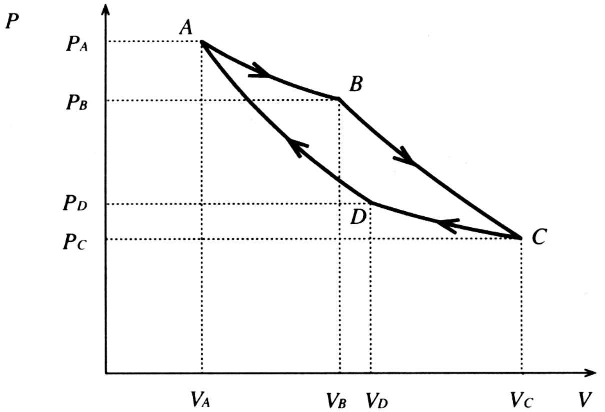


図 3.4　理想気体の断熱線 BC, DA は，それぞれ PV^{γ}＝一定 の線に乗っており，$\gamma=C_P/C_V>1$ より，断熱線の傾きは等温線の傾きより急勾配になっていることがわかる．

図 3.4 のカルノー・サイクルにおける断熱変化 $\overrightarrow{BC}, \overrightarrow{DA}$ に対して，(3.22)を使うと，

$$TV_A{}^{\gamma-1} = T' V_D{}^{\gamma-1}$$
$$TV_B{}^{\gamma-1} = T' V_C{}^{\gamma-1}$$

であるから，

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \qquad (3.26)$$

が得られる．一方，等温変化 $\overrightarrow{AB}$ では理想気体の内部エネルギーが変化しないから，高温熱源が失う熱 $Q_{\overrightarrow{AB}}$ はその間にした仕事に等しい，すなわち

$$JQ_{\overrightarrow{AB}} = \int_A^B d'W = \int_A^B PdV = RT\int_A^B \frac{1}{V}dV$$
$$= TR \log\frac{V_B}{V_A}$$

である．また同様に低温熱源が受け取る熱 $Q_{\overrightarrow{DC}}$ は

$$JQ_{\overrightarrow{DC}} = \int_D^C d'W = T'R\log\frac{V_C}{V_D}$$

である．したがって，(3.26)を使うと

$$\frac{Q_{\overrightarrow{DC}}}{Q_{\overrightarrow{AB}}} = \frac{T'}{T} \tag{3.27}$$

が得られる．

カルノー・サイクルの効率 $\eta_C(T, T')$ は定義に従って，

$$\eta_C(T, T') = \frac{W}{Q_{\overrightarrow{AB}}} = \frac{J(Q_{\overrightarrow{AB}} - Q_{\overrightarrow{DC}})}{Q_{\overrightarrow{AB}}} = J\left(1 - \frac{Q_{\overrightarrow{DC}}}{Q_{\overrightarrow{AB}}}\right)$$

であるから(3.27)を代入すれば，

$$\eta_C(T, T') = J\left(1 - \frac{T'}{T}\right) \tag{3.28}$$

と表わせることがわかる．

ポイント2で，熱源の温度 θ とその微小変化 $\delta\theta$ に対して，カルノー関数 $C(\theta)$ は

$$\eta_C(\theta, \theta - \delta\theta) = \frac{1}{C(\theta)}\delta\theta$$

で定義された．

例題 3.4

カルノー関数 $C(T)$ を決定しよう．

［解］ T, T' の温度差 $dT = T - T'$ を小さくとれば(3.28)は

$$\eta_C(T, T - dT) = J\frac{1}{T}dT$$

となるからカルノーの普遍関数 $C(T)$ も，

$$C(T) = \frac{1}{J}T \tag{3.29}$$

と決まる． ▮

ところで，カルノー関数はエネルギー保存則から温度を決定する関数である．(3.29)を用いて温度を厳密に決定する方法を簡単に述べよう．いま

手元にはいい加減な目盛 t をもったまったく不正確な温度計がただ一つだけあるとする．もちろん理想気体を使った気体温度計なども存在しないとする．このような状況でも我々は，エネルギー保存則だけを使って正確な温度を決定できる．まず，その不正確な温度計を用いて実験的にカルノー関数 $C(t)$ を広い温度領域にわたって求める．次に，その $C(t)$ を積分して，

$$\tilde{T} = T_0 \exp\left[\int_{t_0}^{t} \frac{dx}{C(x)}\right]$$

に従って，古い温度計目盛 t を新しい目盛 $\tilde{T}$ につけ直す．すると，上式の微分をとり dt と $d\tilde{T}$ の関係を使うと，効率は，

$$\eta_C(t, t-dt) = J\frac{dt}{C(t)} = J\frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}}$$

となることがわかる．これは(3.29)と同じ形式であるから，氷の融解点(T=273.15 K)を，$\tilde{T}$=273.15 として基準の定点にとれば，結局 $\tilde{T}$ は気体温度 T とまったく同じものになる．要するに，このようにして決定した温度 $\tilde{T}$ は，ボイル-シャルルの法則を使わずに気体温度と同じ温度を定義したことになる．$\tilde{T}$ の単位をやはり K(ケルビン)として，それで測られる温度を**熱力学的温度**と呼ぶ．これによって，温度は理想気体という特殊な物質に頼らずにエネルギー原理だけから厳密な意味をもつことになったのである．以後，熱学と統計力学で使う温度という言葉は，この熱力学的温度の意味で用いることにしよう．

ジュールの実験と熱エネルギーの特殊性

カルノーが熱から仕事を取り出すための熱機関の研究に取り組んだのに対して，ジュールは機械的あるいは電気的なエネルギーを熱に変換する逆の問題に取り組んだ．ジュールの実験は精度を上げるのに非常に精巧な工夫がされているが，要点は図 3.5 に示すようにきわめて簡単である．

質量 m の重りのもっている力学的エネルギー mgh を使って水中のかくはん器を回し，その結果として生じる水の温度上昇 ΔT を測定する．水の

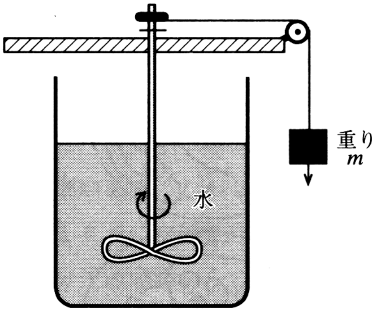


図 3.5　ジュールの実験．水はかくはんすることによって外から加えられた仕事に相当する熱量をもらい温度が上昇する．

総重量を M，比熱を C_P とすれば，水の得た内部エネルギー ΔU は $JC_PM\Delta T$ である．水の熱膨張は無視できるほど小さいので，エネルギー保存則から熱の仕事当量 J は

$$J = \frac{mgh}{C_PM\Delta T}$$

となる．$m, M, h, \Delta T$ は測定からわかるし，重力加速度 g と比熱 C_P もわかっているので J を決定できる．精密な計測によって，

$$J = 4.184(\text{ジュール}/\text{カロリー})$$

であることが知られている．

ジュールの実験はエネルギー保存則を直接定量的に検証した重要な結果である．それによって，経験事実の演繹によって導かれたエネルギーの原理が実験的にも確固たる基盤をもったのである．

ところでジュールの実験にはもう一つの大きな意義があることに注意しよう．それは熱エネルギーの特殊性を浮き彫りにしている点である．かくはん器のする仕事が実際に熱に変換されてゆく過程はどんなものか，ベルヌーイの分子運動論に従って解釈してみよう．図 3.6 に示すようにかくはん器はまず大きな渦流を作り出す．この状態では水の温度はもとのままで，ただ大きな流れに乗って水分子は動いているだけである．次に大きな渦は小さな渦を次々に引き起こし，エネルギーは次第に水分子 1 個 1 個の不規

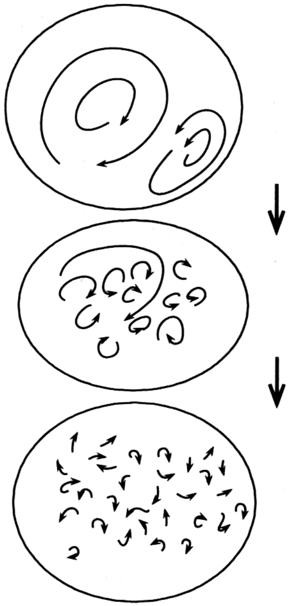


図3.6 大きな渦は次第に小さな渦を次々に生み出し，しまいに分子1個1個の不規則な熱運動へとエネルギーは分配されてゆく．これは水の粘性によって生じる不可逆過程である．

則な運動へと伝えられてゆく．その結果，水分子の運動が激しくなり，水の温度上昇として測定されるのである．大きな渦でも水のもっているエネルギーの総量は変らないわけであるが，それが実際の温度上昇を引き起こすためには，それが個々の分子のデタラメな運動に分配されることが必要である．言い換えるともとのエネルギーが分子の不規則運動の力学的エネルギーに変ったとき，それを我々は熱エネルギーと呼んでいることになる．そのときの分子の不規則運動のことを**熱運動**という．

ジュールの実験では重りのする仕事は一方的に分子の熱運動に変換される．その変換過程はけっして逆行しない過程である．つまり不可逆現象である．高温になった水にかくはん器を浸しておいても，けっしてかくはん器がひとりでに回転し始めることはないであろう．ここに熱エネルギーの

特殊性が端的に現われている．他のエネルギー形態に容易に変換することができない熱エネルギーの特殊性を，やはり分子運動論の立場から解釈してみよう．デタラメな方向に激しく運動している多数の水の分子がかくはん器を回転させるためには，水分子の熱運動を再び統合して渦のような規則的な水流を作り出す必要がある．しかし，いったんデタラメな方向に動き始めた無数の分子がひとりでに交通整理されて規則的な水流を作ることは不可能である．これが分子運動論からの一つの解釈である．ところで，このような熱エネルギーに固有の不可逆性の法則は，エネルギー保存則(3.4)の中にはまったく表現されていないことがおわかりだろう．その新しい法則を明確に表現するとどうなるか．次の ポイント 4 でその解答を与えよう．

エネルギー保存則は自然界のあらゆる部分で成立している．どんな自然現象を解明するときにも，まず注目しなければならない原理である．また，それと同時に我々はエネルギー保存則によって，グローバルな自然観を得たことも忘れてはならない．たとえば蒸気機関が生み出す莫大な仕事はどこから来たか．そのもとになった熱は我々の身の回りに漠然と漂っている熱ではない．それは石炭や石油を燃やし，その内部エネルギーの一部を解放して得た熱である．さらにもとをたどれば，燃料の内部エネルギーは古生代から中生代に生きた生物が生存中に太陽光のエネルギーから光合成によって得た化学エネルギーである．

ポイント 4

エントロピーの原理

❖ ❖ ❖

ジュールの実験で指摘したように仕事はそっくり熱に変換できる．しかし，熱はそのままではひとりでに仕事に転換することができない．なぜか．エネルギー保存則だけでは説明できない事実である．その理由を考えてゆくと，エネルギー保存則を補うもう一つ別の法則がエネルギー変換過程の中に潜んでいることがわかる．すなわち熱エネルギーに固有の不可逆性の法則である．この ポイント では不可逆性を表現するエントロピー生成の原理を学ぶ．エントロピーは可逆過程では保存量として振舞う．しかし，不可逆過程では常に増大するという面白い性質の状態量である．エントロピー生成量が零になる極限で準静的過程も実現する．なお，以後，熱を仕事と同じ単位で表わし，熱の仕事当量 $J=1$ とする．また温度 T は熱力学的温度とする．

不可逆性の法則と熱

我々がふだん目にする自然の変化にはけっしてもとの状態に戻らない現象が多い．たとえば，途中まで燃えて灰になったタバコは，いくらその煙を灰に吸わせてももとのタバコの葉に戻らないだろう．また沖合から寄せる波は浜辺で砕けて波しぶきを生じる．映画フィルムを逆転するように，波しぶきが波頭を作り沖合に去ってゆくこともない．あたかも自然は時間の流れの向きを知って，その方向にそれらの現象を動かそうとしているかのごとき印象を与える．振り子の運動も摩擦によって次第に減衰し，いずれ止まってしまう．これもやはり，きわめて単純な事実であるが，時間が過去から未来に向かって流れていることを我々に確信させる不可逆現象である．

またもう一方では，自然には時間の流れを実質的に感じさせない現象もある．たとえば，先の振り子の例で摩擦を限りなく小さくすると，振り子は繰り返しもとの状態に戻るようになる．このように，周りに何の変化も残さずにもとの状態に戻れる現象を**可逆現象**と呼ぶ．可逆でない現象が**不可逆現象**である．可逆現象は摩擦のような不可逆性要因が無視できる程に小さい理想的状況でのみ発生する．先にあげたタバコや波の例も含めて実際の自然現象には，燃焼，拡散，混合，摩擦，粘性といったさまざまな不可逆性要因が含まれている．それらが化学反応の法則や気体・液体の運動法則などと複雑に絡み合って多様な不可逆現象を生み出すのである．我々は可逆な振り子時計によって時間の長さを測ることができる．しかし，時間が過去から未来に向かって流れているという事実は不可逆現象によって知るしかないのである．

ところで不可逆性の起原はどこにあるか．それぞれの現象に対応して，その起原も多様であると思われるかもしれない．しかし，驚くべきことに不可逆性の起原は唯一つの法則，すなわち熱の基本法則に帰着できるのである．2, 3の例でそのことを示そう．

(i) 摩擦による不可逆過程

机の上に重さ M の一冊の本を置き，勢いをつけてそれを滑らせてみよう．ある程度の距離まで滑ると本は止まってしまう．滑り速度の反対方向に，M に比例する摩擦力 F が働くからだ．このとき，

$$F = \zeta \cdot M \tag{4.1}$$

という関係がほぼ成立しており，これを**アモントン-クーロンの法則**と呼ぶ．ここで ζ は滑り摩擦係数で，机と本の接触面の性質だけで決まり，滑り速度によらない定数である．この現象が不可逆である理由は，たんに力 F が本の運動を止めてしまうという見かけの現象にあるのではない．本当の理由は，その力 F が滑り面に熱を発生するエネルギーの変換過程にある．その熱を**摩擦熱**と呼ぶ．摩擦熱は本が初期に持っていた力学的エネルギーと等量であり，エネルギー保存則を満足している．しかし，机と本の接触面をいくら高温に熱しても，止まった本は再び滑りはじめることはないであろう．このように，滑り摩擦の現象が不可逆現象であることは日常経験から容易に判断できると思うが，その論理的根拠は次のようなことである．

いま仮にこの現象が可逆であるとし，周りに何の変化も残さずに初期の状態に戻ったとしよう．そのためには次の二つのことができなければいけない．一つは発生した摩擦熱をすべて消滅させること，もう一つは本に初期と同じ速度を与えるために仕事をすることである．要するに，熱をすべて仕事に変換できなければいけない．ところが，これは ポイント 2 の熱の基本法則のところで述べたトムソンの原理に反することである．したがって結局，滑り摩擦の現象は不可逆現象であると結論できる．

(ii) 電気抵抗による不可逆過程

充電したコンデンサーに金属棒をつなぐと，コンデンサーは放電し，流れる電流 i はコンデンサーの電位差 e にほぼ比例する．その比例係数 R^{-1} は棒の断面積 A に比例し，棒の長さ l に逆比例する．いわゆるオームの法則である．

$$i = R^{-1}e = \left(\sigma\frac{A}{l}\right)e \tag{4.2}$$

σ を**電気伝導率**，R を金属棒の**電気抵抗**という．

例題 4.1

さて，この現象がなぜ不可逆であるか．

［**解**］　電位の高い方から低い方に一方向に電流が流れるからというのでは理由になっていない．それは単なる力の法則にすぎず，石ころが高いところから落下するのと同じことである．やはり，この場合も本当の理由は，そうして流れた電流が金属棒の中で発熱(**ジュール熱**)を生じ，コンデンサーの電気的エネルギーをすべて熱に転換するからである．ためしに放電が終了した後で金属棒をいくら加熱してもけっしてコンデンサーに充電することはできない．これもやはり先の摩擦熱の場合と同様に，不可逆性の起原はトムソンの原理に帰着するのである．　▮

二つの例で見たように不可逆過程には著しい熱の発生を伴うものが多い．これには次のような説明が考えられる．熱とは原子・分子などのミクロ粒子の不規則な熱運動のエネルギーである．したがって，机と本の接触面をいくら加熱してもまったくデタラメな熱運動が激しくなるだけである．それらは互いに打ち消し合って本を滑らせる程のまとまった大きな力を生み出さないのである．また電流の発熱効果の場合も同様である．金属棒を作っているたとえば銅の原子は互いにデタラメな熱運動をしている．その熱運動が多数の電子に作用を及ぼして，一定方向に電子をまとめて流すことは不可能である．

要するにミクロな熱運動にいったんエネルギーが流れてしまうともとに戻せなくなる．このことが不可逆性の起原である．逆に見ればミクロな熱運動が無視できない効果を及ぼす現象は必ず不可逆である．

この解釈をもう一つの典型的な不可逆現象である拡散過程にあてはめてみよう．

◆ 拡散方程式 ◆

たとえばインクを溶かした溶液を図4.1のような容器に入れる．A, B部分の濃度 n_A, n_B は常に一定にし，インクの粒子は多孔質の仕切壁 W_A, W_B を通してゆっくり浸透するように工夫しておく．C器の端から x の距離のところで時刻 t におけるインク濃度 $n(x, t)$ はゆっくり変化しながら十分時間が経つと，

$$n(x, t\to\infty) = n_A - (n_A - n_B)\frac{x}{l} \tag{1}$$

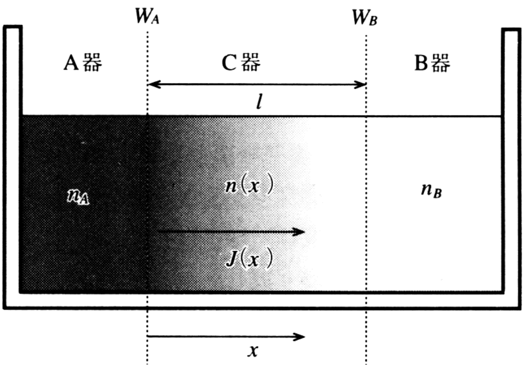


図4.1 一定濃度 n_A, n_B の溶液の間にあるC器においては，粒子の拡散流 $J(x)$ によって一定勾配をもつ濃度分布 $n(x)$ が生じる．

のように定常分布になる．この定常状態ではマクロに見れば何の変化も生じていない．しかし，ミクロに見れば，インク粒子は熱運動しながら高濃度側から低濃度側へ運ばれていることがいろいろな測定で確認できる．毎秒当り単位面積を通過する粒子数 $J(x, t)$ は濃度勾配 $\frac{\partial n}{\partial x}$ にほぼ比例する．

$$J = -D\frac{\partial n}{\partial x} \tag{2}$$

これを**フィックの法則**と呼ぶ．D は溶液の性質で決まる拡散係数である．毎秒当り単位体積中に溜まる粒子の数 $\frac{\partial n}{\partial t}$ は，左から入ってくる粒子数 $J(x, t)$ と右から出てゆく粒子数 $J(x+\Delta x, t)$ の差に比例し，

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{\Delta x}\left(J(x, t) - J(x+\Delta x, t)\right) = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

と書ける．(2)を代入すれば $n(x, t)$ の満たす関係式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{3}$$

が得られる．これは時間 t と座標 x を独立変数とする偏微分方程式で**拡散方程式**と呼ばれる．拡散方程式は拡散過程を濃度変化という目に見えるマクロな現象に注目して表現した法則である．ここではミクロな粒子運動に関する知識はすべて覆い隠されている．マクロな現象とミクロな過程を結びつけているのがフィックの法則に他ならない．なお，(1)がフィックの法則と拡散方程式を両方ともに満たしていることは自分で確かめてほしい．

(iii) 拡散による不可逆過程

コップの水にインクの雫(しずく)を一滴たらしてみる．インクの粒子は次第に拡散し，コップの中のインクの濃度は一様になってしまう．これはインクの粒子が水分子の熱運動と衝突を繰り返し，やはり熱運動をするからである．いったん拡散したインクの粒子たちは再び一滴の雫に戻ることはない．拡散は先の二つの例のように著しい熱を発生する現象ではない．しかし，ミクロな熱運動が不可逆性の発生に本質的な役割を果すという先の解釈を支持している．

エントロピー生成の原理

熱は気体を膨張させたり，氷を融解したりというマクロな変化を生み出す．また一方では熱は極微の粒子を不規則に運動させ，拡散のようなミクロな変化をもたらす．いわば，ミクロとマクロの世界を結ぶ特異な役割をもったエネルギー形態が熱である．自然界にさまざまな不可逆現象が発生するのも，熱という一つのエネルギー形態が存在するからに他ならない．エネルギー保存則を補うもう一つの自然の原理が，この熱の特異性，すなわち不可逆性の起原から導かれる．クラウジウスの考察に従って整理してみよう．

クラウジウスの原理によれば，他にどんな変化も残さずに高温側から低

温側に熱が流れる現象は不可逆現象である．高温および低温側の熱源の温度を T_1, T_2 とする．また Δt 時間の間にそれぞれの熱源の熱が $\Delta Q_1, \Delta Q_2$ 増加したとする．もちろん周囲には他に何の変化もない．まずエネルギー保存則より，

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 \tag{4.3}$$

である．クラウジウスの原理は

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta t}(T_1 - T_2) \leqq 0 \tag{4.4}$$

あるいは

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta t}(T_1 - T_2) \geqq 0 \tag{4.5}$$

である．ただし等号は二つの熱源が平衡状態($T_1 = T_2$)にあるときだけ成立する．上の二つの式を左右の辺ごとに差し引きすれば，

$$\frac{1}{\Delta t}(T_1 - T_2)(\Delta Q_1 - \Delta Q_2) \leqq 0 \tag{4.6}$$

であるが，この両辺からエネルギー保存則から得られる関係

$$\frac{1}{\Delta t}(T_1 + T_2)(\Delta Q_1 + \Delta Q_2) = 0 \tag{4.7}$$

を引くと，結局クラウジウスの原理は

$$\frac{1}{\Delta t}\left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}\right) \geqq 0 \tag{4.8}$$

と書き換えられる．

(4.8)で著しい点は，クラウジウスの原理が，それぞれの熱源の状態変化を独立に表わす量

$$\lambda_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} \leqq 0, \qquad \lambda_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} \geqq 0 \tag{4.9}$$

λ_1, λ_2 の和で表現されている点である．λ_1, λ_2 をそれぞれの熱源の**エントロピー変化量**と呼ぶ．

クラウジウスによって発見されたこのエントロピーの概念は非常に面白い性質をもっている．温度 T の状態で熱量 ΔQ のもっているエントロピーが $\dfrac{\Delta Q}{T}$ である．したがって同じ熱量 ΔQ であっても，違う温度状態に

移ればエントロピーは違ってくる．上の例でみると熱源1が失うエントロピーは $-\dfrac{\Delta Q_1}{T_1}$ であり，熱源2が得るエントロピーは $\dfrac{\Delta Q_2}{T_2}$ である．熱源1が失ったエントロピーより多くのエントロピーを熱源2は獲得したことになる．その余分に獲得したエントロピーが，

$$\Lambda = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = \lambda_1 + \lambda_2 \qquad (4.10)$$

である．Λ は不可逆過程によって新たに生み出されたエントロピーであり，これを**エントロピー生成量**と呼ぶ．したがってクラウジウスの原理(4.8)をより一般化して言えば，

> **エントロピー生成量 Λ が正であることと，不可逆現象であることとは等価である**

と表現することができる．実際(4.8)より，$\Delta t>0$ であることは $\Lambda>0$ である．$\Lambda=0$ が可逆現象ということになる．エントロピー生成量はけっしてマイナスになることはなく，常にプラスの方向に自然の変化は生じる．クラウジウスの原理を拡張して得られたこの原理を**エントロピー生成の原理**と呼ぶ(図4.2)．

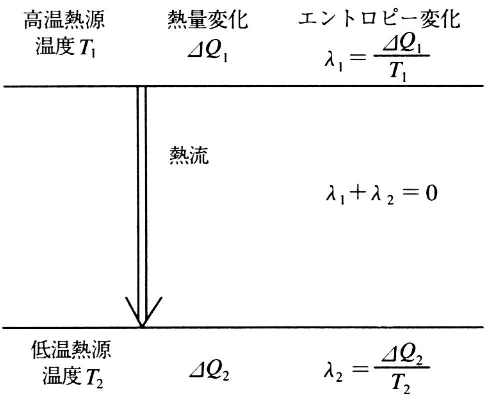


図4.2 高温側から低温側への熱の流れはエントロピー生成を伴う不可逆現象である．

エントロピー生成の原理は不可逆性の起原を普遍的に記述する原理であると同時に，グローバルな性格をもつ原理であることにも注意しよう．(4.9)に見るように各部分ごとのエントロピー変化量 λ_1, λ_2 はプラスにもマイナスにもなり得る．しかしこれはエントロピー生成量ではない．エントロピー生成量はその総和として得られるもので常にプラスということである．

エントロピー生成の原理が，トムソンの原理を含んでいることは当然であるが，直接次のように確かめられる．いま温度 T の環境で ΔW の仕事がすべて ΔQ の熱になったとしよう．この発熱量に相当するエントロピー生成量は $\frac{\Delta Q}{T}>0$ であるから不可逆変化であると言える．実際には発熱によって，その部分が温度 T 以上になるが結論は変らない．摩擦熱やジュール熱の発生が不可逆現象であることは，このようにエントロピー生成の原理から直接結論することができる．発熱を伴わない不可逆現象，たとえば拡散や混合のような現象に対しても，エントロピー生成の原理は実際に成立する．このことを理解する前にエントロピーの重要な性質を二つ説明しておこう．一つは準静的変化ではエントロピー生成が零であること，もう一つは，エントロピーが状態量であること，である．

準静的過程とは

準静的な変化が存在することは，カルノーの熱機関の理論における最も重要な仮定であった．すなわち，

> **カルノーの仮定**
> **非常にゆっくり熱を運ぶ過程の中には可逆な過程(準静的過程)が必ず存在する．**

我々はこれまでカルノーの仮定が正しいとして，カルノー・サイクルの逆サイクルも考えることができたし，それによってエネルギー保存の原理もエントロピー生成の原理も導くことができた．ここで，カルノーの仮定がエネルギー原理とエントロピー原理に矛盾しない正しい仮定であったことを確認しておかなければならない．

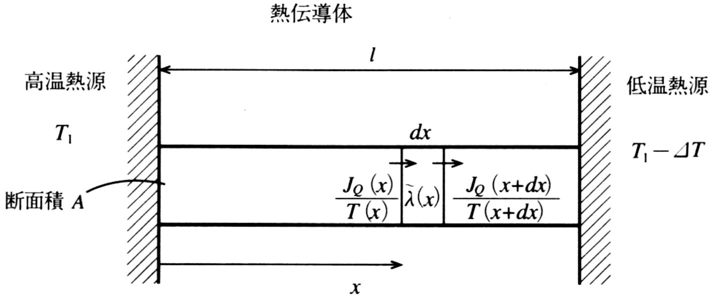


図 4.3 熱伝導体の中では熱流 $J_Q(x)$ が生じる．これに伴い x と $x+dx$ の間の部分で単位時間当りに $\lambda(x)dx$ のエントロピーが生成される．

温度 T_1 の熱源1から温度 $T_2(<T_1)$ の熱源2に熱伝導によって熱を輸送する具体的な過程を考えよう．二つの熱源を長さ l の熱伝導性の物体で図4.3のように連結すると，高温側から低温側に熱が流れる．これを電流という呼び方にならって**熱流**という．十分に時間が経つと熱伝導体中の温度 $T(x)$ は

$$T(x) = T_1 - \frac{\Delta T}{l}x \qquad (\Delta T = T_1 - T_2) \tag{4.11}$$

という定常分布になる．ただし x は熱伝導体の端から測った距離である．それと共に熱伝導体の断面積 A を単位時間に通過する熱流 $J_Q(x)$ は温度差 ΔT と A に比例し，熱伝導体の長さ l にほぼ逆比例するようになる．

$$J_Q(x) = \sigma_Q \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{l} = 一定 \tag{4.12}$$

これを**フーリエの法則**と呼ぶ．比例係数 σ_Q はちょうどオームの法則における電気伝導率 σ に対応する物質定数で，**熱伝導率**という．(4.12)は熱源1が失う熱 $J_Q(x=0)$ が熱源2が得る熱 $J_Q(x=l)$ に等しいこと，つまり熱以外のエネルギー形態が無視できる状況でのエネルギー保存則を表現している．

クラウジウスによるエントロピー変化の定義によれば，熱が流れればそれに応じてエントロピーも流れる．したがって単位時間当りに運ばれるエントロピーの量 $J_Q(x)/T(x)$ を**エントロピー流**と呼ぼう．熱伝導体中の

x と $x+dx$ の間の微小区間で単位時間に発生するエントロピー増加量を $\tilde{\lambda}(x)\cdot dx$ と書けば，$\tilde{\lambda}(x)\cdot dx$ は左から入ってくるエントロピー流 $J_Q(x)/T(x)$ と右から出てゆくエントロピー流 $J_Q(x+dx)/T(x+dx)$ の差である．$J_Q(x)$ が定数であることから，

$$\tilde{\lambda}(x)\cdot dx = J_Q\left(\frac{1}{T(x+dx)}-\frac{1}{T(x)}\right) \tag{4.13}$$

と書ける．

$$T(x+dx) = T(x)+\left(\frac{dT}{dx}\right)\cdot dx = T(x)-\frac{\varDelta T}{l}\cdot dx \tag{4.14}$$

であるから，結局(4.13)は(4.14)を使って，

$$\tilde{\lambda}(x) = \left(\frac{\varDelta T}{l}\right)J_Q\cdot\frac{1}{T(x)^2} > 0 \tag{4.15}$$

と書ける．すなわち，熱伝導体は熱を流すとあらゆる部分で同時にエントロピーを生成していることがわかる．全体としての単位時間当りのエントロピー生成量 $\varLambda$ は(4.15)を積分すればよいから，

$$\begin{aligned}\varLambda &= \int_0^l \tilde{\lambda}(x)\cdot dx = \frac{\varDelta T}{l}J_Q\int_0^l\frac{dx}{T(x)^2}\\ &= \left(\frac{\varDelta T}{l}\right)J_Q\int_0^l\frac{dx}{\left(T_1-\frac{\varDelta T}{l}x\right)^2} = J_Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) > 0\end{aligned} \tag{4.16}$$

となる．これは先にクラウジウスの原理として得た結果(4.8)に等しい．以上が熱伝導の具体的なプロセスである．

さて次にゆっくりと熱を輸送するメカニズムを明らかにしよう．

例題 4.2

準静的過程はゆっくりと熱を運ぶプロセスである．ゆっくりとはどれぐらいのことをいうのか．

[**解**]　非常に小さな熱流で十分長い時間 τ をかけて熱を運ぶために，次の二つの条件を設定する．

(i)　$\tau = \varepsilon^{-1}$

(ii)　$\varDelta T = \varepsilon^{\alpha}B$　　(α, B は正の定数)

εは最後に零に極限移行($\varepsilon\to 0$)させる変数である．この条件を(4.12)に代入すれば，熱流の大きさは，

$$J_Q=\left(AB\frac{\sigma_Q}{l}\right)\varepsilon^{\alpha} \tag{4.17}$$

である．したがって，時間τの間に輸送される全熱量$\varDelta Q_\tau$は，

$$\varDelta Q_\tau=\tau\cdot J_Q=\left(AB\frac{\sigma_Q}{l}\right)\varepsilon^{\alpha-1} \tag{4.18}$$

さらに時間τの間の全エントロピー生成量$\varLambda_\tau(=\tau\cdot\varLambda)$は，

$$\begin{aligned}\varLambda_\tau&=\varDelta Q_\tau\left(\frac{1}{T_1-\varDelta T}-\frac{1}{T_1}\right)\\&\fallingdotseq\frac{\varDelta Q_\tau}{T_1^2}\varDelta T\\&\fallingdotseq\left(AB^2\frac{\sigma_Q}{lT_1^2}\right)\varepsilon^{2\alpha-1}\end{aligned} \tag{4.19}$$

となる．以上の結果をエントロピー生成量$\varLambda_\tau$に注目して，$\varepsilon\to 0$の極限で分類すると次のようになる．

$0<\alpha\leqq 1/2$；　$\varLambda_\tau>0$　($\varepsilon\to 0$；不可逆過程)

$1/2<\alpha$　　；　$\varLambda_\tau=0$　($\varepsilon\to 0$；可逆過程)

つまり，エントロピー生成の原理によれば，$1/2<\alpha$の条件の下で可逆的に熱を輸送することが可能であると結論できる．とくに$1/2<\alpha\leqq 1$では，いくらでも望むだけ多くの熱を可逆的に運ぶことができることがわかった．このようなゆっくりした過程が準静的過程である．▌

一方，$\alpha\leqq 1/2$の条件の下でも熱の輸送過程は非常にゆっくりしていることには変りない．しかし，$\varLambda_\tau>0$であるからけっして可逆過程ではない．このように非常に緩慢な変化の中にも可逆過程と不可逆過程が両方とも存在する．しかし，必ず可逆過程が存在するというカルノーの仮定はやはり正しかったと言える．

準静的過程($1/2<\alpha$, $\varepsilon\to 0$)のエントロピー流に注目するともう一つ重要な結果が得られる．熱伝導体に左から流れ込むエントロピー量はそのまま右から流れ出てゆく．これはエントロピーが準静的過程では保存量であ

ることを示している．たとえば，熱伝導体を水が流れるパイプにたとえれば，左から入った水がすべて右から出てゆくということである．これは水がひとりでに発生したり，消滅したりしないこと，つまり水という物質の不生・不滅の法則に他ならない．これにならって言えば，

準静的過程ではエントロピーは不生・不滅である

という結論になる．

さて上の解析によって熱は準静的に運べることがわかった．次に仕事もやはり準静的に運べることを示せば一般の過程で準静的変化が存在することが結論できる．ここでは詳しい計算は省略するが，摩擦係数が零の極限ではエントロピー生成を零にすることができることから，それが可能であることだけ指摘しておく．

状態のエントロピー

これまではエントロピーの変化量を主に議論してきた．たとえば，熱伝導の際に生じる熱流 J_Q が運ぶエントロピーの量 J_Q/T にしても，また摩擦熱 ΔQ の発生に伴うエントロピーの生成量 $\Delta Q/T$ にしても，それらはそれぞれの現象の発生に伴うエントロピーの変化量であった．ここでは少し違った角度からエントロピーのもう一つ別の重要な性質を明らかにしよう．すなわち，熱平衡状態にあるすべての物質はそれぞれに固有の量のエントロピーをもつことを示そう．

図4.4のようなカルノー・サイクル $C(\overrightarrow{ABCDA})$ を考えよう．$\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{CD}$ の変化で物質が得る熱を Q_{AB}, Q_{CD} とすれば，カルノー・サイクルの効率 η_C は

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (4.20)$$

である．(4.20)が熱力学的温度 T_1, T_2 を定義する関係式であることは ポイント 3 で述べた．$\overrightarrow{BC}, \overrightarrow{DA}$ が断熱変化であるから，(4.20)を使うと，1サイクルの間に物質が得る全エントロピー Λ はエントロピー変化 $\dfrac{d'Q}{T}$

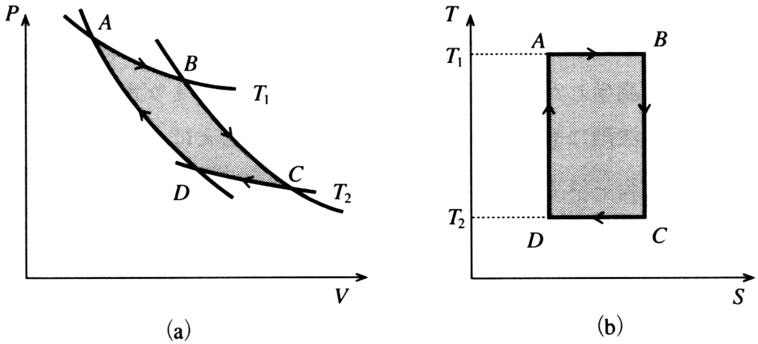


図 4.4 カルノー・サイクル $ABCD$ を T-S の関係で表わすと長方形になり，$ABCD$ で囲まれる面積は両方の図で等しい．

の総和として，

$$\begin{aligned} \Lambda &= \oint_C \frac{d'Q}{T} = \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{4.21}$$

となる．さらに任意の準静的サイクル S はカルノー・サイクルの和に分解できるという結果(2.4)を用いると，(4.21)は

$$\oint_S \frac{d'Q}{T} = 0 \tag{4.22}$$

と書ける．これは先に述べた全微分条件に他ならない．したがってストークスの定理によれば，次の関係を満たすある1価関数 $S(P, V)$ が存在することが結論できる．

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV \\ &= \frac{d'Q}{T} \end{aligned} \tag{4.23}$$

物質固有のこの関数 S を状態の**エントロピー**と呼ぶ．カルノー・サイクルの相似則(ポイント2)より作業物質の量が2倍になれば，$d'Q$ も2倍になり，dS も2倍になるから，エントロピーも2倍になる．このように物質の量が倍になれば同様に倍になる量を**示量性の量**と呼ぶ．したがってエントロピー S は熱平衡状態で一意的に値が決まる物理量，すなわち

エントロピーは示量性の状態量である．

(4.23)からわかるように，準静的な断熱変化では $dS=0$ である．エントロピー S と温度 T のグラフでカルノー・サイクル $\overrightarrow{ABCDA}$ を描いたものが図4.4(b)である．エントロピーを使うと，エネルギー保存則は

$$\begin{aligned} dU &= d'Q-PdV \\ &= TdS-PdV \end{aligned} \tag{4.24}$$

と書ける．両辺を1サイクルにわたって積分すれば，

$$\oint_C dU = 0$$

であるから，(4.24)を代入すれば，

$$\oint_C TdS = \oint_C PdV \tag{4.25}$$

となる．これは図4.4(b)で S-T のグラフが囲む面積が，ちょうどカルノー・サイクルで生み出される仕事に等しいことを示している．

(i) 気体のエントロピー

内部エネルギー U と状態方程式がそれぞれ次の関係を満たす気体を**ファン・デル・ワールス気体**という．

$$U = \frac{3}{2}nRT - \frac{A}{V} \tag{4.26}$$

$$P = \frac{nRT}{V-B} - \frac{A}{V^2} \tag{4.27}$$

ここで A, B は T, V によらない n だけの関数としておく．$A=B=0$ の場合が理想気体である．エントロピー S を用いたエネルギー保存則(4.24)を(4.26)と(4.27)を使って書き換えると，

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{3}{2}nR\cdot dT + \frac{A}{V^2}dV\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{nRT}{V-B} - \frac{A}{V^2}\right)dV \\ &= \frac{1}{T}\frac{3}{2}nR\cdot dT + \frac{nR}{V-B}dV \end{aligned} \tag{4.28}$$

となる．両辺を積分すれば，ファン・デル・ワールス気体のエントロピー S は

$$S=\frac{3}{2}nR\log T+nR\log(V-B)+C_0(n) \qquad (4.29)$$

と求まる．ここで $C_0(n)$ は T, V によらない n だけのある関数である．$A=B=0$ とおけば理想気体のエントロピー $S_{理想}$ は

$$S_{理想}=\frac{3}{2}nR\log T+nR\log V+C_0(n) \qquad (4.30)$$

と求まる．

(ii) 気体の拡散と混合による不可逆性

摩擦熱やジュール熱のような著しい発熱を伴わない不可逆現象の一つとして拡散現象がある．それも，エントロピー生成の原理から説明できることを示そう．

図4.5のように亜鈴型の容器の一方に閉じ込めた理想気体を，コックを開いて容器に自由に拡散させてみよう．十分時間が経つと気体は両方の容器に均等に分配され体積はもとの2倍になる．また理想気体の性質から温度はもとと変らないので圧力はもとの1/2倍になる．このようにいったん膨張した気体がひとりでに収縮してもとの状態に戻ることはけっしてない．実際に気体の自由膨張が不可逆過程であることを示すには，エントロピー生成量が正であることを言えばよい．

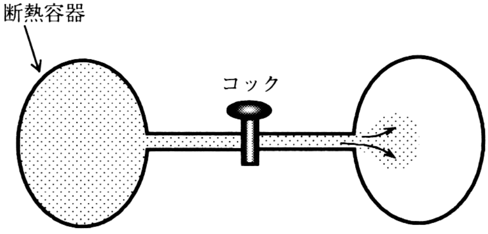


図4.5 気体の自由膨張や拡散はエントロピー生成を伴う不可逆現象である．

体積が2倍，圧力が1/2倍になった終状態と初期状態のエントロピーの差 $\varDelta S$ は(4.30)より

$$\varDelta S = nR\log 2 > 0 \tag{4.31}$$

である．容器の中は孤立系であるから，このエントロピーの増分 $\varDelta S$ は外から流れ込んだものではなく，気体の拡散によって生成されたエントロピーに他ならない．かくして，気体の自由拡散は不可逆現象であると結論できる．

例題 4.3

次に先と同じ亜鈴型の容器のそれぞれに2種類の違った気体 A, B が入っている場合を考えてみよ．

[解]　コックを開くと A, B 両気体は互いに相手の容器に拡散し始め，十分時間が経つとどちらの容器にも同じ割合で2種類の気体が混合する．このような気体の相互拡散が不可逆現象であることを示すには，やはりエントロピー生成量を計算すればよい．

簡単のために，初期の気体 A, B のモル数，温度，圧力をどちらも n, T, P としておく．理想気体の性質から，混合が終った終状態においても容器の温度は T，圧力は P である．混合状態でも A, B 両気体は理想気体であるから，それぞれの分圧は $\frac{1}{2}P$ である．要するに気体 A, B はそれぞれ独立に2倍の体積に自由膨張したのと結果的に同じである．したがって，混合によるエントロピー生成量 $\varDelta S$ は(4.31)の2倍となっている．これで気体の混合も不可逆現象であると結論できる．　▌

さて上の議論で気体 A, B がまったく同じ種類の気体であったとしてみよう．初期状態と終状態の違いは，単にコックが閉じているか開いているかの差だけである．エントロピーは示量性の状態量であるから，コックの開閉の差で平衡状態のエントロピーが変るはずはない．初期のエントロピー S_1

$$S_1 = 2\left(\frac{3}{2}nR\log T + nR\log V + C_0(n)\right)$$

と，最終のエントロピー S_2

$$S_2 = 3nR\log T + 2nR\log 2V + C_0(2n)$$

とは等しい．すなわち，

$$0 = 2nR\log 2 + C_0(2n) - 2C_0(n)$$

が成立する．これより $C_0(n)$ の関数形を求めると，

$$C_0(n) = -nR\log n + (\text{定数}) \times n$$

となる．これを(4. 30)に代入すれば理想気体のエントロピー $S_{\text{理想}}$ は

$$S_{\text{理想}} = \frac{3}{2}nR\log T + nR\log\left(\frac{V}{n}\right) + (\text{定数}) \times n \qquad (4.\ 32)$$

である．

ポイント 5

熱力学の関係式

❖　❖　❖

エネルギーの原理とエントロピーの原理を基礎にして整理される熱の理論が熱力学である．熱力学においては，自由エネルギーやエンタルピーという熱力学的関数によって熱現象を統一的に理解することができる．これはちょうどニュートンの法則に従う力学現象の知識を，ラグランジアンやハミルトニアンを使って美事に整理した解析力学の理論体系にも対比できよう．熱力学の理論は数学的にみても非常に美しく，普遍性をもった体系である．また物質の性質を知る上でも強力で不可欠な方法を提供してくれる．この ポイント では，一様で均質な熱平衡状態で成立する熱力学の関係式を具体的条件に合わせて導こう．エネルギー原理やエントロピー原理がどのように書き換えられてゆくかに注目して読んで頂きたい．

熱力学の第1，第2法則とルジャンドル変換

エネルギー保存則

$$dU = d'Q - d'W \tag{5.1}$$

を熱力学の**第1法則**といい，またエントロピーの原理

$$dS \geqq \frac{d'Q}{T} \tag{5.2}$$

を熱力学の**第2法則**という．(5.2)の右辺は熱浴の失ったエントロピーである．不等号は不可逆過程で熱を運ぶ場合であるから，熱平衡状態の性質を知る場合には等号だけ考えればよい．したがって，(5.1)と(5.2)を合わせて

$$dU = TdS - d'W \tag{5.3}$$

である．仕事 $d'W$ は膨張による仕事 PdV の他に電気的，磁気的な仕事もあればそれも加えたものである．以下では簡単のため，膨張による仕事だけを考える．すなわち第1法則として，

$$dU = TdS - PdV \tag{5.4}$$

を考えよう．

内部エネルギー U をエントロピー S と体積 V の関数と考えると，それらの微分量の間に次の恒等式が成り立つ．

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{5.5}$$

これと(5.4)とを比べると熱力学の第1法則は，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P \tag{5.6}$$

であることがわかる．先に述べたように偏微分に $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ のように添字を付けているのは，V を一定の条件で U を S で微分することをはっきり示すためである．また，そのように添字を付けることによって内部エネルギー U を S と V の関数と考えていることがわかる．たとえば U を S と P の関数であると考えれば，同様に

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S dP \tag{5.7}$$

と書ける.

例題 5.1

では U が S と P の関数であるとき，(5.6)に対応する熱力学第1法則はどう書けるかを考えよ.

［**解**］ まずエントロピー S は V と P の関数であるから，それを逆に考えれば圧力 P は S と V の関数として表わせるはずである．したがって，恒等式

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS$$

を(5.7)に代入すると

$$dU = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\right\} dS + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S dV \tag{5.8}$$

と書ける．ここで，(5.4)と(5.8)を比べれば熱力学第1法則は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V &= T \\ -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S &= P \end{aligned} \tag{5.9}$$

と書き換えられることになる. ▌

(5.9)が(5.6)に比べて少し複雑になったのは，内部エネルギー U を表わす独立な変数を (S, V) から (S, P) に変えたからである．しかし表現は多少複雑になったとしても，どちらもエネルギー保存則を正しく表現していることには変りない．内部エネルギー U をどんな独立変数で書くかはまったく自由であり，どんな変数で書いてもその物理的な意味が変ることはない.

熱力学には多くの状態変数が出てきて，ときどき紛らわしく思われるかもしれない．しかし実験状況に応じてそれに適した変数を上手に選ぶことによって簡単に整理することができる．それが次に述べるルジャンドル変

換である．

(S, P) を独立変数にとった場合，内部エネルギー U の代りに，次のような新しい関数 H を考えよう．

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V$$
$$= U + PV \qquad (5.10)$$

第2の等式は，(5.6)を用いて $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ を $-P$ で置き換えたものである．H も定義から状態量であるから，両辺の微分をとると，熱力学の第1法則は

$$dH = dU + (PdV + VdP)$$
$$= (TdS - PdV) + PdV + VdP$$
$$= TdS + VdP \qquad (5.11)$$

と書ける．一方，H を S と P の関数と考えれば，

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad (5.12)$$

が恒等的に成り立つ．(5.11)と(5.12)を比べて熱力学の第1法則は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad (5.13)$$

のように簡単に表現できることがわかる．ここで導入した新しい状態量 H を**エンタルピー**と呼ぶ．要するに，独立変数を (S, V) から (S, P) に取り換えたとき，内部エネルギー U を使って熱力学の第1法則を表わすよりエンタルピー H を使った方が整理しやすいことがわかる．

実際に H の定義$(H = U + PV)$を(5.13)に代入すると，(5.9)と(5.13)が等価の式であることを確かめることができよう．(5.10)で定義される U から H への変換を**ルジャンドル変換**という．

熱平衡状態はいろいろな状態量によって特徴づけられる．この ポイント で考えているのは膨張による仕事だけであるから，この場合は二つの状態量の組合せで一意的に熱平衡状態は決定できる．以下，いくつかの場合に対してルジャンドル変換を応用してみよう．

◆ ルジャンドル変換の性質 ◆

1変数の簡単な例でルジャンドル変換の性質を理解しよう．x の関数 $y(x)$ が

$$y = f(x)$$

で与えられたとき，新しい変数 p を

$$p = \frac{dy}{dx} = \frac{df}{dx}$$

として，次式で定義される p の関数 $q(p)$ を $y(x)$ のルジャンドル変換という．

$$q = y - xp$$

たとえば，

$$f(x) = \frac{1}{2}x^2$$

のときは

$$p = x$$

$$q = \frac{1}{2}p^2 - xp$$

$$= -\frac{1}{2}p^2$$

である．図5.1からわかるように，p は $y=f(x)$ のグラフの接線の勾配で，q は接線と y 軸との交点である．この例からもわかるように $y=$

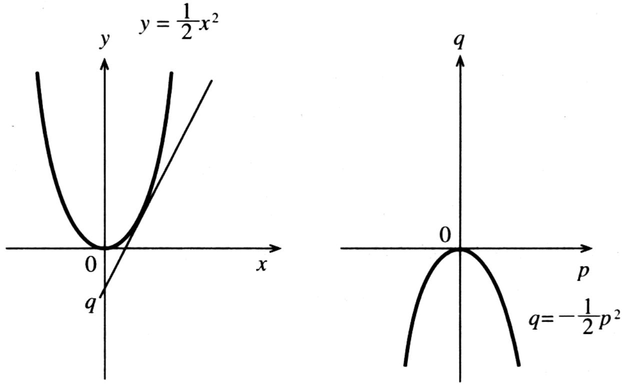


図5.1　$y=\frac{1}{2}x^2$ のルジャンドル変換は $q=-\frac{1}{2}p^2$ である．一方が上に凸ならば，他方は下に凸な関数になる．

$f(x)$ のグラフが単調に下に凸ならば，そのルジャンドル変換 $q(p)$ のグラフは単調に上に凸である．また $y(x)$ の凸性が破れて変曲点をもつ場合には，ルジャンドル変換 $q(p)$ は多価関数になる．たとえば $x=0$ に変曲点をもつ関数

$$y = x+\frac{1}{3}x^3$$

の場合，定義から

$$p = 1+x^2$$

$$q = \pm\sqrt{p-1}+\frac{1}{3}(p-1)^{3/2}\mp p\sqrt{p-1}$$

$$= \mp\frac{2}{3}(p-1)^{3/2}$$

である(図 5.2)．

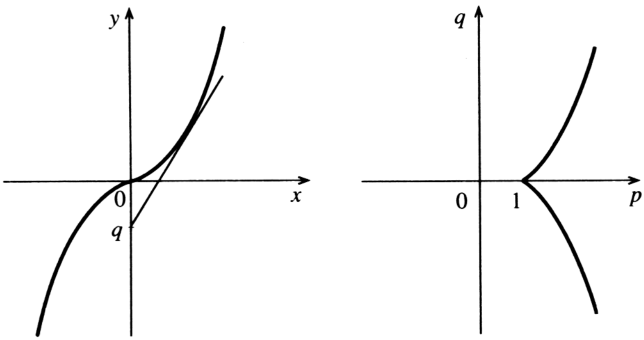


図 5.2　変曲点があるために $y=x+\frac{1}{3}x^3$ のルジャンドル変換，$q=\pm\frac{2}{3}(p-1)^{3/2}$ は1価関数ではなくなる．

ルジャンドル変換によって得られる量が物理的に一意的な意味をもつためには，$y=f(x)$ が単調に凸関数であることが必要条件であることがわかる．これを**ルジャンドル変換の凸性の条件**と呼ぶ．相転移が生じるときには，凸性条件が破れることを ポイント 6 で示そう．さらに $y(x)$ のルジャンドル変換を $q(p)$ とすれば，$q(p)$ のルジャンドル変換は $y(x)$ であることは容易に確かめられよう．

（i） 独立変数が S と P の場合

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V$$
$$= U + PV \tag{5.14}$$

で定義されるエンタルピー $H(S, P)$ を用いると，第1法則は

$$dH = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

である．したがって，

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \tag{5.15}$$

である．先に述べたように $U(S, V)$ から $H(S, P)$ の変換はルジャンドル変換である．

（ii） 独立変数が T と V の場合

新しい状態量 $F(T, V)$ を $U(S, V)$ のルジャンドル変換

$$F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S = U - TS \tag{5.16}$$

で定義すると，第1法則は

$$dF = (TdS - PdV) - d(TS)$$
$$= -SdT - PdV = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

すなわち，

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{5.17}$$

である．$F(T, V)$ を**ヘルムホルツの自由エネルギー**という．

（iii） 独立変数が T と P である場合

新しい状態量 $G(T, P)$ をヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ のルジャンドル変換

$$G(T, P) = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V = F + PV \tag{5.18}$$

で定義すると，第1法則は

$$dG = dF + d(PV)$$
$$= -SdT + VdP = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

すなわち，

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{5.19}$$

と表わせる．$G(T, P)$ を**ギブスの自由エネルギー**という．ギブスの自由エネルギー $G(T, P)$ はエンタルピー $H(S, P)$ のルジャンドル変換であることも，

$$G = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P S = H - TS$$
$$= U + PV - TS$$
$$= F + PV \tag{5.20}$$

からすぐわかる．

U, H, F, G の関数がわかると，それらを適当な変数で微分することによって系の温度，圧力，体積やエントロピーなどを求めることができる．そのようなところから，それらを総称して**熱力学的関数**と呼ぶ．熱力学的関数を使って熱力学の第1法則はさまざまに表現できることがわかった．

ここで以上の結果を一つのダイヤグラム(図5.3)にまとめておこう．図の見方は，たとえば G に注目すると，その両側の変数 T と P で G を表わすのが一番簡単な表現であることを示す．また G を P で偏微分した量

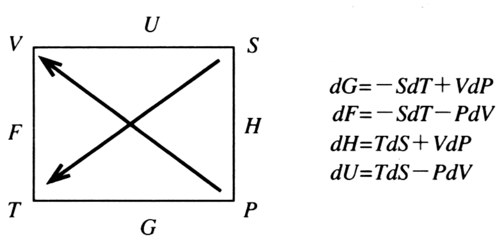


図5.3 ルジャンドル変換を表わす熱力学的関数と変数の役割を示したダイヤグラム

が矢印の方向に進んで得られる V である．矢印を逆に進む場合はマイナス符号を付けるものとする．(5.14)から(5.20)までの関係がこのダイヤグラムから導けることを確かめておこう．

ダイヤグラムに書かれている状態変数は二つのグループに分けられる．第1のグループは，注目している物質の量に比例する変数である．つまり同じ物質を二つもってくれば全体として2倍になる物理量で，それには内部エネルギーや体積，さらに S, H, F, G などがある．このような状態変数を**示量性変数**という．一方，同じ物質を二つ合わせた合成系においても変化しない状態変数を**示強性変数**という．温度や圧力などがそれである．また示量性変数と示強性変数には互いに対になった組合せがある．

$$V \longleftrightarrow P, \qquad S \longleftrightarrow T$$

ルジャンドル変換における共役な変数である．熱力学の関係式は，上に述べたように偏微分やルジャンドル変換という数学的手法で記述されるものが多いが，物理的にみれば示量性と示強性の2種類の状態変数がその関係式にどのように含まれているかに注意して頂きたい．

ダイヤグラムのもう一つの利用法を説明しよう．G に注目すると，

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

である．$G(P, T)$ を P と T で1回ずつ微分すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

である．次に P と T の微分の順序を入れかえると

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

である．両者は等しいものであるから，結局，状態変数の間に

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{5.21}$$

という関係が成立することがわかる．これをダイヤグラム上で見ると，四角形の頂点にある変数 S を隣りの頂点にある変数 P で微分したものは，

対角線上にある変数 V を T で微分したものに等しいことを示している．このときも矢印の逆に向いたときはマイナスの符号を付けておく．U, H, F に注目した場合にも，同様に考えて次のような関係が導けることを確かめてみよう．

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{5.22}$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

熱力学の第1，第2法則の結果として導かれる(5.21)や(5.22)の関係を**マックスウェルの関係式**と呼ぶ．

化学ポテンシャルと開放系の第1法則

外部環境との間で熱だけでなく物質も自由に交換する系，すなわち開放系に熱力学第1法則を拡張しよう．物質量の変化に対応するエネルギー変化量を μ とする．系に含まれる物質の量が n モルから $n+dn$ モルに増加したとすると，エネルギー保存則は

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \tag{5.23}$$

と書けるはずである．μ を**化学ポテンシャル**という．系の中に r 種類の違った物質がある場合には，それぞれの物質に番号 i をつけておき，

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i \tag{5.24}$$

である．μ_i は物質 i の化学ポテンシャルである．n_i が示量性変数であるから，化学ポテンシャル μ_i は示強性の変数である．これに対応して内部エネルギー U も $S, V, n_1, \cdots, n_r$ の関数と考えられるので，

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} dV + \sum_{i=1}^{r}\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\{n_i\}'} dn_i \tag{5.25}$$

が恒等的に成り立つ．したがって，(5.24)と(5.25)を比較して，化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\{n_i\}'} \tag{5.26}$$

という意味をもっている．ただし偏微分の添字 $\{n_i\}$ は $n_1, n_2, \cdots, n_r$ のすべてを一定にする条件であり，$\{n_i\}'$ は n_i だけを除いた他のものすべてを一定にする条件を示している．

H, F, G の定義(5.14)～(5.20)に(5.24)を代入すると，第1法則は

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i \end{aligned} \tag{5.27}$$

であるから，(5.26)を導いたのと同様に考えて化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,\{n_i\}'} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,\{n_i\}'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n_i\}'} \tag{5.28}$$

と書ける．

例題 5.2

いま，簡単のために2種類の物質からなる系を考え，ギブスの自由エネルギー G をそれぞれの粒子数 n_1, n_2 を使って表わせ．

［**解**］ ルジャンドル変換の応用として解いてみよう．物質1，物質2のそれぞれの化学ポテンシャル μ_1, μ_2 は次式で与えられる．

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1}$$

ここで次のような，$G(T, P, n_1, n_2)$ から $K(T, P, \mu_1, \mu_2)$ へのルジャンドル変換

$$\begin{aligned} K &= G - \mu_1 n_1 - \mu_2 n_2 \\ dK &= -SdT + VdP - n_1 d\mu_1 - n_2 d\mu_2 \end{aligned} \tag{5.29}$$

を考える．K は定義から示量性の変数であるが，と同時に示強性の変数 (T, P, μ_1, μ_2) だけの関数であるから，K もやはり示強性の変数でなければいけない．これはちょっとした矛盾である．この矛盾を解くには，

◆ 理想気体の化学ポテンシャル ◆

理想気体のエントロピー S と内部エネルギー U は，

$$S = \frac{3}{2}nR\log T + nR\log\frac{V}{n} + C\cdot n \qquad (C\text{ は定数})$$

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

である．第1式の右辺の T を第2式を使って U と n で表わすと，S を (U, V, n) の変数で書いた式が得られる．そうしておいて，$S=$ 一定，$V=$ 一定 の条件の下で $\frac{dU}{dn}$ を計算すると化学ポテンシャル μ が

$$\mu = \left(\frac{dU}{dn}\right)_{S,\,V\,\text{一定}} = -\frac{T}{n}S + \frac{5}{2}R$$

と得られる．理想気体の状態方程式を使って μ を T と P で表わすと，結局

$$\mu = -\frac{5}{2}RT\log T + \frac{5}{2}RT - RT\log R - TC + RT\log P$$

である．この式がギブス-デューエムの関係を満たすことは自分で確かめてほしい．

$K(T, P, \mu_1, \mu_2)$ が恒等的に零($K=0$)である以外にはない．もちろん，$dK=0$ でもある．すなわち，次の関係が導かれる．

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \tag{5.30}$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = -SdT + VdP \tag{5.31}$$

この関係を使うと，化学ポテンシャル μ_1 は (T, P, μ_2) の関数であることがわかる．μ_2 は同様に (T, P, μ_1) の関数である．これを少し直観的に言えば，化学ポテンシャルとは1モル当りの物質がもっているギブスの自由エネルギーであり，その値は T, P や他の物質との混り方によって違ってくる． ▮

(5.30)と(5.31)はギブスの自由エネルギー G の定義から同一のものであることが示せるが，とくに(5.31)を**ギブス-デューエムの関係式**と呼んでいる．

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, n_1, n_2)$ をルジャンドル変換した関数 $\Omega(T, V, \mu_1, \mu_2)$ は定義より，

$$\begin{aligned} \Omega &= F - \mu_1 n_1 - \mu_2 n_2 \\ d\Omega &= -SdT - PdV - n_1 d\mu_1 - n_2 d\mu_2 \end{aligned} \tag{5.32}$$

である．ギブス-デューエムの関係を使うと，

$$\begin{aligned} \Omega &= (G - PV) - n_1\mu_1 - n_2\mu_2 \\ &= -PV \end{aligned} \tag{5.33}$$

となる．一般に種類の違う r 個の物質を含む場合，ギブス-デューエムの関係式は，

$$-d\Omega = SdT + PdV + \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i \tag{5.34}$$

と書くことができる．$\Omega(T, V, \mu_1, \cdots, \mu_r)$ も示量性の熱力学的関数で，とくに**グランドポテンシャル**と呼ぶ．グランドポテンシャルは後で，分配関数の方法から熱力学的関係式を導く場合にも顔を出す．

物質の性質を表わす熱力学的な量：物質定数

物質には硬いもの柔らかいもの，またわずかな熱でよく膨らむものやわずかしか膨張しないものなど，さまざまに性質の違うものがある．その違いを表わすいくつかの物質定数を導き，それらの意味を明らかにしよう．

(i) 温度係数と圧力係数

U を体積 V で微分した量は，先に述べた関係式から圧力に等しい．

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

S を一定にすることは断熱条件の下で微分する意味である．

では等温条件の下での変化率 $-\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ はいったいどんな量であろうか．これも内部エネルギーと体積の変化量 dU と dV の比であるから圧力に近い意味をもっているものと思えるので，これを $\tilde{P}$ と書いておこう．

例題 5.3

$P, \tilde{P}$ の違いは何か．

［**解**］　第1，第2法則を使うと $\tilde{P}$ は

$$\tilde{P} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{TdS - PdV}{dV}\right)_T = -\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right\}$$

である．ここでマックスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

を使うと，

$$P = \tilde{P} + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

と書ける．すなわち，$\tilde{P}$ から本当の圧力 P を得るには T に比例する分だけ補正しなければならない．　▮

この補正係数

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{5.35}$$

を**圧力係数**と呼ぶ．圧力係数 α は物質の状態方程式がわかれば決定できる．

次に U を S で微分して温度 T を導くことを考えよう．

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

これは体積一定の条件の下での，加熱による内部エネルギーの変化率として温度が決まることを示している．では圧力一定の条件の下での同じ変化率 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P$ はいったいどんな量であろうか．これもやはり温度に近い意味をもっていると思えるので，$\tilde{T}$ と書いておこう．先と同様に考えると，

$$\tilde{T} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{TdS - PdV}{dS}\right)_P = T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

である．マックスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

を使うと

$$T-\tilde{T}=P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

となり，$\tilde{T}$ から本当の温度 T を得るには P に比例する補正項が必要になる．その補正係数

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{5.36}$$

を**温度係数**と呼ぶ．温度係数 μ は断熱曲線の性質から決定できる．

理想気体の圧力係数 $\alpha_{理想}$，温度係数 $\mu_{理想}$ は状態方程式と(3.22)から

$$\alpha_{理想}=\frac{P}{T},\qquad \mu_{理想}=\frac{2}{5}\cdot\frac{T}{P}$$

である．

(ii) 定圧比熱と定積比熱

圧力一定の条件で測定する比熱が定圧比熱 C_P であるから，エンタルピー H の定義を使うと，

$$\begin{aligned}C_P&=\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P=\left(\frac{TdS}{dT}\right)_P\\&=\left(\frac{dH-VdP}{dT}\right)_P\\&=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\end{aligned} \tag{5.37}$$

である．一方，体積一定の条件で測定したものが定積比熱 C_V であるから，

$$\begin{aligned}C_V&=\left(\frac{TdS}{dT}\right)_V\\&=\left(\frac{dU+PdV}{dT}\right)_V\\&=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\end{aligned} \tag{5.38}$$

である．

(iii) 体積膨張率

圧力一定の条件での，温度変化に伴う体積変化率を膨張率 β という．マックスウェルの関係式を使って，

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{5.39}$$

と書いてもよい．

一般に，x, y, z の変数が互いに一定の関係を満たしているとしよう．

$$f(x, y, z) = 一定$$

f は x, y, z のある関数としておく．両辺の微分を作ると，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0$$

であるから，

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}} = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}$$

$$-\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{-1}$$

$$-\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}} = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y^{-1}$$

と書ける．上の三つの式の積をとれば，

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{5.40}$$

という恒等式が成り立つことがわかる．たとえば，S, T, V の間には

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -1 \tag{5.40$'$}$$

の関係がある．

例題 5.4

体積膨張率 β を計算せよ．

［**解**］ $x=S$, $y=P$, $z=T$ とおいて(5.40)を使うと，体積膨張率 β は，

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

と書けるが，これに温度係数 μ と，定圧比熱 C_P の定義式(5.36)と(5.37)を代入すれば，結局

$$\beta = \frac{1}{TV}\mu C_P \tag{5.41}$$

という関係があることがわかる． ▮

(iv) 圧縮率

次の式で定義される κ_T, κ_S をそれぞれ**等温圧縮率**，**断熱圧縮率**という．

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{5.42}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \tag{5.43}$$

圧縮率の逆数は，物が壁にぶつかったときの跳ね返りの強さを表わす量，すなわち弾性率である．

(5.40)において，$x=V$, $y=P$, $z=T$ とすれば，等温圧縮率 κ_T は

$$\begin{aligned}\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

であるが，これを先に定義した圧力係数 α と膨張率 β を使って表わすと，

$$\kappa_T = \frac{\beta}{\alpha} \tag{5.44}$$

という関係があることがわかる．さらに，断熱圧縮率 κ_S に対して，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad \text{（マックスウェルの関係式）}$$

を用いると，

$$\begin{aligned}\kappa_T - \kappa_S &= -\frac{1}{V}\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\right\} \\ &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ &= \mu \cdot \beta \\ &= \alpha\mu\kappa_T \end{aligned} \tag{5.45}$$

の関係があることもわかる．

（v） 物質定数の間の関係式

いくつかの物質定数の間には，すでに見たように物質の種類によらずにある一定の関係式がある．C_P と C_V の間にも，(5.41)を使うと

$$\begin{aligned}C_P - C_V &= T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right\} \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= TV\alpha\beta \\ &= \alpha\mu C_P \end{aligned} \tag{5.46}$$

の関係がある．さらに(5.45)と(5.46)より圧縮率と比熱の間に，

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \tag{5.47}$$

が一般的に成立する．このような普遍的な関係が存在する理由は，物質の状態変化がエネルギー保存則を満たしているからに他ならない．

ポイント 6

自由エネルギー

❖ ❖ ❖

与えられた環境の下で，注目する体系には唯一つの熱平衡状態がある．この経験事実は熱力学の第０法則と呼ばれる．体系が熱平衡状態になると外界の条件を変えないかぎりその状態はいつまでも変らない．また，わずかな擾乱を加えて一時的に体系を乱しても，再びもととほぼ同じ熱平衡状態にいつのまにか落ち着いてしまう．この性質を熱平衡状態の安定性という．

熱平衡状態の性質は熱力学ポテンシャル，すなわち自由エネルギーによって統一的に整理できる．この ポイント では相変化と可逆電池の現象を例にして自由エネルギーの意味を理解しよう．また，可逆電池の例では，熱力学の第３法則がどのようにして発見されたかについても学ぼう．

熱平衡の条件

温度 T^e，圧力 P^e，化学ポテンシャル μ^e をもつ非常に大きな環境の中におかれている系(図6.1)を考えよう．添字の e は外部環境(external environment)を表わすものとする．系の温度，圧力，化学ポテンシャルをそれぞれ T, P, μ のように書くと，系のエントロピー変化 dS は

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \tag{6.1}$$

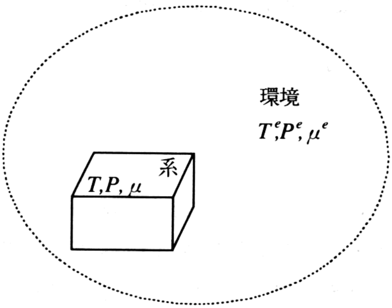


図6.1 系と環境を合わせたシステム．全体を孤立した(他からは影響のない)システムと考える．

で表わされる．一方，環境についても同様で

$$dS^e = \frac{1}{T^e}dU^e + \frac{P^e}{T^e}dV^e - \frac{\mu^e}{T^e}dn^e \tag{6.2}$$

が成り立つ．内部エネルギー，体積，粒子数は環境とのやり取りの際に保存しているので

$$dU + dU^e = 0, \quad dV + dV^e = 0, \quad dn + dn^e = 0 \tag{6.3}$$

である．このとき，系と環境を合わせた全体のエントロピー生成量(これを dS_{t} と表わす)は，ポイント4で示したように，$dS_{\mathrm{t}} \geqq 0$ でなければならない．つまり，

$$\begin{aligned} dS_{\mathrm{t}} &= dS + dS^e \\ &= \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^e}\right)dU + \left(\frac{P}{T} - \frac{P^e}{T^e}\right)dV - \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu^e}{T^e}\right)dn \geqq 0 \end{aligned} \tag{6.4}$$

が成り立つ．等号は準静的変化，不等号は不可逆変化である．自然に発生する変化 dU, dV, dn は常に(6.4)を満足する方向に進む．その変化が止まったところが熱平衡状態である．したがって，そこでは U, V, n にどんな変化を与えても(6.4)は成立しないことになる．つまり，勝手に δU, $\delta V, \delta n$ の仮想的変化を与えると，エントロピーの仮想的変化 δS_{t} は

$$\delta S_{\mathrm{t}} = \left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^e}\right)\delta U+\left(\frac{P}{T}-\frac{P^e}{T^e}\right)\delta V-\left(\frac{\mu}{T}-\frac{\mu^e}{T^e}\right)\delta n \leqq 0 \qquad (6.5)$$

が成立するはずである．たとえば，$\delta U \neq 0$, $\delta V=\delta n=0$ とすればこれが常に成立する条件は，$T=T^e$ である．他の変化についても同様で，結局(6.5)が成立する条件は

$$T = T^e, \quad P = P^e, \quad \mu = \mu^e \qquad (6.6)$$

だけである．また逆に(6.6)が成立すれば，系と環境の間にはどんな変化も永久に生じない．要するに(6.6)は系が熱平衡にあるための必要十分条件ということになる．

注目する系の熱力学的状態を変えようとする場合には(6.6)の三つの条件のどれかをうまく破るように工夫すればよい．

自由エネルギーとは

物質変化がない場合($dn=0$)，ヘルムホルツの自由エネルギー F の変化は，ポイント5で示したように，$dU=d'Q-d'W$ を使って

$$dF = d'Q-d'W-TdS-SdT$$

で表わされる．等温変化に限って($dT=0$)，第2法則を適用すると，

$$d'Q \leqq TdS \qquad (6.7)$$

より，

$$dF \leqq -d'W \qquad (6.8)$$

が一般的に成立する．これより等温変化で系がする仕事 $d'W$ はヘルムホルツの自由エネルギーの減少量より常に小さいことがわかる．言い換えると，ヘルムホルツの自由エネルギーとは，等温変化によって系から取り出し，我々が自由に使える最大エネルギーということになる．

同様に，ギブスの自由エネルギー G の変化を等温 $dT=0$，等圧 $dP=0$ で考えてみよう．やはり(6.7)を使って

$$dG = d'Q - d'W - TdS + PdV$$
$$\leqq -(d'W - PdV) \tag{6.9}$$

となる．$d'W$ は外部にする総仕事であるから，右辺の $d'W-PdV$ は総仕事量から膨張による機械的仕事 PdV を差し引いた残りの仕事である．これもやはり，電気的，磁気的な仕事として我々が自由に使える仕事であり，ギブスの自由エネルギーの減少量以上には取り出せないことを示している．

以上が自由エネルギーの一般的な意味であるが，後の電池の例でもっと具体的に説明しよう．

さて(6.8)と(6.9)を熱平衡の安定性の判定条件だと考えてみよう．系のする仕事が膨張による機械的仕事だけの場合，すなわち，

$$d'W = PdV \tag{6.10}$$

とすれば，まず(6.9)は

$$dG \leqq 0 \tag{6.11}$$

を与える．これは等温，等圧の条件下では，G は減少する方向に変化が進むことを主張する．つまり，その条件でギブスの自由エネルギーは小さい方が安定であり，G の変化が停止したところが熱平衡状態となる．

例題 6.1

ヘルムホルツの自由エネルギー F の変化を(6.10)が成り立つとして，等温，等積の条件の下で考えよ．

［**解**］ (6.10)を(6.8)に入れると，等温条件の下で，

$$dF \leqq -PdV$$

となる．さらに体積も一定の変化に限ると，$dV=0$ より

$$dF \leqq 0 \tag{6.12}$$

となる．要するに，等温，等積の条件では，F は減少する方向に変化は進む．ここでもやはり，ヘルムホルツの自由エネルギーは小さい方が安定で

ある． ∎

ところで上の安定性の議論に疑問をもつ読者もきっといるだろう．たとえば，(6.11)の導出で等温，等圧にすれば，状態方程式から体積も決まり，熱平衡状態は一意的に決定し，G が減少することはないだろうと．その異論は均質な系については確かに正しい．しかし，後で示す相共存の例のように，自由エネルギーが多価関数になる場合には上の判定条件が大切な働きをする．

熱力学の不等式

系を熱平衡状態($T=T^e$, $P=P^e$, $\mu=\mu^e$)からわずかに仮想変化させたときの T, P, μ の変化を $\delta T, \delta P, \delta\mu$ のように書くと，熱平衡状態の安定性の条件(6.5)は

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U+\delta\left(\frac{P}{T}\right)\delta V-\delta\left(\frac{\mu}{T}\right)\delta n \leqq 0 \qquad (6.13)$$

と書き換えられる．この式の意味は，図6.2に示すように，エントロピー S の曲面が，熱平衡状態 a での接平面 t の下側にあることを示すものである．言い換えれば曲面 $S(U, V, n)$ が局所的に上に凸な関数であれば，安定な熱平衡状態が存在している．

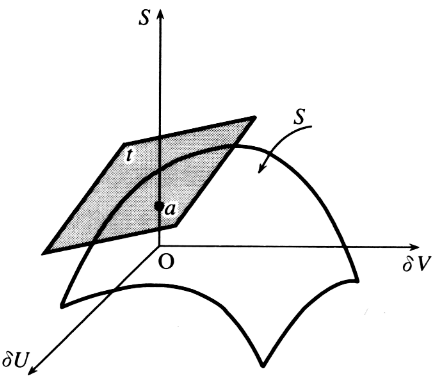


図 6.2 安定な熱平衡状態の付近では，エントロピー S は上に凸な関数である．

また，(6.13)の δU に，第1法則

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \mu\delta n$$

を代入すると，(6.13)は

$$\delta T\delta S - \delta P\delta V + \delta\mu\delta n \geqq 0 \tag{6.14}$$

と書き換えることができる．意味は同じである．

(6.13)と(6.14)は単純な形をしているが，これから熱平衡状態の安定性を示す多くの熱力学的不等式が得られる．

◆ 安定性の条件 ◆

一例として，ここでは $\delta n=0$ の場合だけを示す．T, V を独立変数として，

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V + \frac{C_V}{T}\delta T$$

$$\delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T = -\frac{1}{V\kappa_T}\delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T$$

より，(6.14)は

$$\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 + \left\{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right\}\delta T\delta V + \frac{1}{V\kappa_T}(\delta V)^2 \geqq 0$$

となる．独立な仮想変化 $\delta T, \delta V$ に対して，これが成立する条件は $(\delta T)^2$, $(\delta V)^2$ の係数が正である．すなわち，$C_V \geqq 0$, $\kappa_T \geqq 0$ となる．また，{ }の部分はマックスウェルの関係式より零である．同様に，S, P を独立変数にとれば，$C_P \geqq 0$, $\kappa_S \geqq 0$ が導かれる．

次に，T, S を独立変数にとり，(6.14)を書き換えると，

$$\delta T\delta S - \left\{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \delta S\right\}\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \delta S\right\} \geqq 0$$

である．やはり，$(\delta T)^2$, $(\delta S)^2$ の係数は正でなければいけない．たとえば $(\delta T)^2$ の係数から，$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \leqq 0$ である．ここで(5.40)′ の関係を使って

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \geqq 0$$

が成立する．これを圧力係数 α，温度係数 μ，定積比熱 C_V で表わせば

$$\frac{C_V}{\alpha\mu T} \geqq 0$$

となる．先の結果，$C_V \geqq 0$ を使えば，

$$\alpha\mu \geqq 0$$

が導かれる．したがって，(5.45), (5.46) より，

$$\kappa_T \geqq \kappa_S, \qquad C_P \geqq C_V$$

などが導ける．

相転移の熱力学：ファン・デル・ワールス状態方程式

体系が均質な状態にある場合，その系は**単一の相**にあるという．たとえば，体積 V のシリンダー中に閉じ込めた水蒸気のように一様な気体は一つの相(気相)である．一方，図 6.3 のようにシリンダーの温度を下げてゆくと水蒸気の一部は液体の水となり，体系は均一な状態であるとは言えなくなる．つまり気相と液相が共存する状態である．

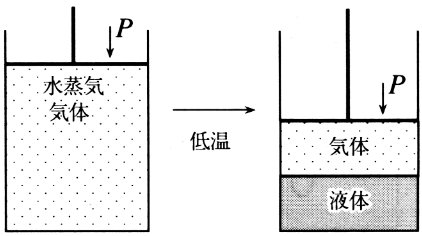


図 6.3　水蒸気温度を下げてゆくと，気相・液相の相共存の状態が発生する．

一般に，体系の中にいくつかの相があり，一つ一つの相の中では均質であっても，それぞれが密度や組成の違う物質状態にあるとき，これを**不均質な体系**という．またその状態を**相共存**の状態と呼ぶ．気体から液体への相変化のように相共存の状態を経由して発生する相転移の現象には潜熱を伴うのが一般的である．

ここではファン・デル・ワールスの状態方程式を用いて相転移現象を解析しよう．やや天下り的ではあるが，次の状態方程式に従う一定量(n モル)の物質を考える．

$$P=\frac{nRT}{V-bn}-\frac{an^2}{V^2} \tag{6.15}$$

a, b はある正の定数である．温度一定のとき P-V 曲線は図 6.4 のようになる．温度が十分低くなると P-V 曲線の単調性が破れ，一つの極大と極小が出現するようになる．曲線の変曲点がちょうどその極値に一致する点 c を**臨界点**という．したがって臨界点は

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=0 \tag{6.16}$$

の連立方程式を解いて，

$$T=T_c=\frac{8a}{27Rb}, \quad P=P_c=\frac{a}{27b^2}, \quad V=V_c=3nb \tag{6.17}$$

である．T_c を**臨界温度**という．

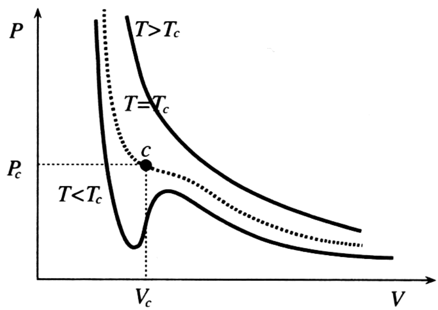


図 6.4　ファン・デル・ワールスの状態方程式の P-V 曲線．臨界点は，$T=T_c$ の等温線上の $P=P_c$, $V=V_c$ の点である．

$T>T_c$ の場合，曲線は単調減少関数であるが，$T<T_c$ になると図 6.5 に示すように一つの谷 B と一つの山 D が現われる．T があまり低いと谷は $P<0$ の領域まで入り込んでしまうので，T はほどほどに低いところまでとする．

$T<T_c$ の場合，十分に圧力 P が低いときには A, C, E の状態に応じて体積は三つの値 V_A, V_C, V_E を取れる．しかし，圧縮率が正であるという熱力学的安定性の条件から状態 C は存在できないことがわかる．では残った二つの状態はどのような仕方で出現するだろうか．図 6.5 の左側の状態

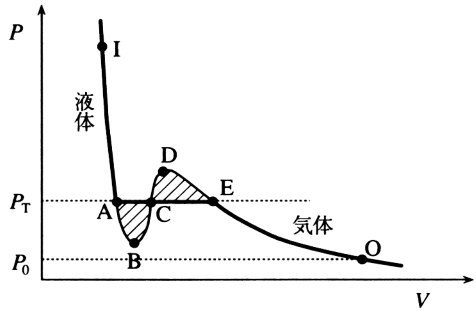


図 6.5　$T < T_c$ の場合ファン・デル・ワールス状態方程式の高密度側(V が小さい)は液体に，低密度側(V が大きい)は気体に対応させると，ABC と CDE が囲む領域の面積が等しくなる圧力 P_T で液体・気体の相変化が生じる.

A は密度が高いので液相に対応させ，右側の状態 E を気相に対応させると，ちょうど等温変化に対する液体-気体相転移のメカニズムを明らかにできる.

例題 6.2

等温変化でのギブスの自由エネルギー G の変化を考える.

［解］

$$dG = VdP$$

であるから図 6.5 のグラフ上で $\overrightarrow{\mathrm{ABC}}, \overrightarrow{\mathrm{EDC}}$ に沿って積分すると，

$$G_C - G_A = \int_{\mathrm{ABC}} VdP = (\mathrm{ABC}\ \text{の囲む面積}) > 0 \tag{6.18}$$

$$G_C - G_E = \int_{\mathrm{EDC}} VdP = (\mathrm{CDE}\ \text{の囲む面積}) > 0 \tag{6.19}$$

となる. ただし，A, C, E 状態の自由エネルギーを G_A, G_C, G_E のように書いた. 熱平衡状態の安定性によると，この三つの状態の中で実際に生じるのは最も自由エネルギーが小さい状態である. したがって，一番高い自由エネルギーをもつ C 状態はやはり実現しないことが再び納得できる. 次に A と E の自由エネルギーを比較しよう. いま D 状態を通る等圧線をし

だいに下げてゆくと，始めのうちは（ABC の面積）>（CDE の面積）であるから，(6.18), (6.19) より $G_E > G_A$ となり A 状態が実現する．さらに圧力を下げてゆくと，（ABC の面積）<（CDE の面積）となって $G_A > G_E$ より E 状態が実現することになる．つまり圧力を下げてゆくとちょうど（ABC の面積）と（CDE の面積）が等しくなる圧力 P_T のところで液相の A 状態から気相の E 状態に急激にジャンプする．すなわち，液体から気体への相転移が生じる．P_T を**転移の圧力**という． ▌

さて以上の結果を整理すると，ファン・デル・ワールスの状態方程式は，$T < T_c$ の領域では熱平衡状態を正しく表現していないことがわかる．正しい P-V 曲線は，図 6.5 に太線で示したように圧力 P_T の等圧線を含んだものである．以下転移の圧力 P_T のときの液相および気相の状態を改めて A, E として図 6.5 に記すことにする．

図 6.5 の気体側の O 状態を基準にして圧力 P の関数として自由エネルギー $G(P)$ を求めるには，等温線に沿って (6.15) を積分すればよいから

$$G(P) = \int_{P_0}^{P} VdP + G(P_0, T) \tag{6.20}$$

である．それを概念的にグラフで示したものが図 6.6 である．転移の圧力 $P = P_T$ のところで気体の状態 E と液体の状態 A とが共存している．

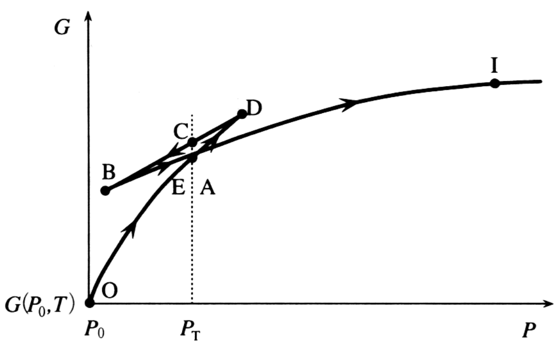


図 6.6 $T < T_c$ の場合のギブスの自由エネルギー $G(P)$ は，OD および BI に沿って上に凸な関数で，DB に沿っては下に凸な関数である．

EDCBA の部分は OE, AI の部分より自由エネルギー $G(P)$ が大きいので熱力学的には実現しない状態である．AB および DE の間の液体あるいは気体の状態は圧縮率が正であるから熱力学的には安定な状態であるが，それぞれに対応する気体あるいは液体の状態に比べると相対的に不安定であるために実現しない．このような状態を**準安定状態**という．

次に圧力が P_T のときの液相と気相の共存状態を詳しく調べよう．$P=P_T$ の等圧線に沿って体積 V を変化させる．n モルのうち，n_1 モルが液体であり，n_2 モルが気体であるとし，それぞれの体積を V_1, V_2 とすれば，

$$n = n_1 + n_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

である．また，液体と気体の密度 ρ_1, ρ_2 は

$$\rho_1 = \frac{n}{V_A} = \frac{n_1}{V_1}$$

$$\rho_2 = \frac{n}{V_E} = \frac{n_2}{V_2}$$

である．したがって，全体の体積 V を固定すると液体状態のモル分率 x $(=n_1/n)$ は

$$x = \frac{V_E - V}{V_E - V_A} \qquad (V_A \leqq V \leqq V_E)$$

と決まることになる．このような割合で液体と気体が共存する状態が熱力学的に安定であることを次に示そう．

体積 V を独立変数にとってヘルムホルツの自由エネルギー F を考える．熱力学の関係式より，

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

であるから，等温線に沿って状態方程式(6.15)を積分すると

$$F = F_0(T) - nRT\log(V-bn) - \frac{an^2}{V} \tag{6.21}$$

である．これを描いたものが図 6.7 の曲線である．一方，実際に出現する 2 相共存線 AE に沿って積分したもの，すなわち，

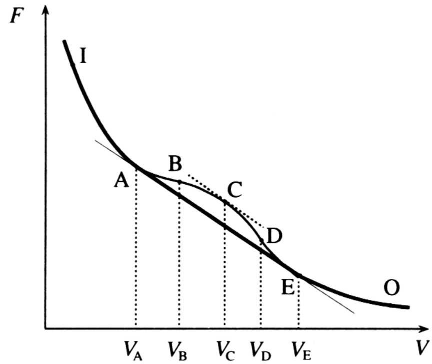


図6.7　$T<T_c$ の場合のヘルムホルツの自由エネルギー $F(V)$ は，A および E の 2 点で共通接線をもつ．また，IAB および DEO の部分は下に凸な関数で，BCD の部分は上に凸な関数である．

$$F = \int_{\mathrm{IAEO}} PdV \tag{6.22}$$

を描いたものが図 6.7 の太い曲線である．A から E までの間では直線になっている．この直線は点 A および E の共通接線であり，その傾きが $-P_{\mathrm{T}}$ に他ならない．

自由エネルギーが低い方が安定であるから，ABCDE の曲線部より下にある AE の直線部の 2 相分離の状態が出現することを再び確認できよう．なお，図 6.7 の $F(V)$ が図 6.6 の $G(P)$ のルジャンドル変換になっていることは自分で確かめておこう．

例題 6.3

転移の圧力 P_{T} と温度 T の関係を求めよ．

［解］ 液相，気相の化学ポテンシャルを $\mu_{\mathrm{A}}, \mu_{\mathrm{E}}$ とすれば，平衡条件から

$$\mu_{\mathrm{A}}(T, P_{\mathrm{T}}) = \mu_{\mathrm{E}}(T, P_{\mathrm{T}}) \tag{6.23}$$

である．これより，T と P_{T} の間に一定の関係が成立することは明らかである．いま物質がすべて液相あるいは気相にあるときのギブスの自由エネルギー G_{A} および G_{E} は，

$$G_A = n\mu_A, \quad G_E = n\mu_E$$

であるから，平衡条件(6.23)は

$$G_A(T, P_T, n) = G_E(T, P_T, n) \tag{6.24}$$

と書いてもよい．これが温度 T に関係なく成立するのであるから，両辺を温度 T で微分して，

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_{P_T} - \left(\frac{\partial G_E}{\partial T}\right)_{P_T} = \left(\frac{dP_T}{dT}\right)\left\{\left(\frac{\partial G_E}{\partial P_T}\right)_T - \left(\frac{\partial G_A}{\partial P_T}\right)_T\right\} \tag{6.25}$$

も成立するはずである．ここで熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

を用いると，(6.25)は A, E 状態のエントロピーを S_A, S_E として

$$\frac{dP_T}{dT} = \frac{S_E - S_A}{V_E - V_A} \tag{6.26}$$

と書ける．さらに A から E への変化の際にもらった熱量すなわち潜熱 Q_L は，クラウジウスの関係より

$$Q_L = T(S_E - S_A)$$

であることを使うと，結局(6.26)は

$$\frac{dP_T}{dT} = \frac{Q_L}{T(V_E - V_A)} \tag{6.27}$$

となる．これを**クラペイロン-クラウジウスの式**という． ▮

クラペイロン-クラウジウスの式は，T と P_T の関係を表わす 2 相共存線の傾きが相転移に伴う体積変化と潜熱によって決定できることを示す．これを逆に見ると体積変化 $V_E - V_A$ と 2 相共存線を精密に実験から測定すれば，潜熱 Q_L を求めることができる．

実際にファン・デル・ワールス気体に対して 2 相共存線を求めるには，陰関数を解かなければいけないので少しやっかいである．ここでは定性的な結果を図 6.8 に示しておく．

$T \geqq T_c$ のところで 2 相共存状態は失われる．また共存線の左側が液体状態で，右側が気体状態に対応する．先に述べた準安定状態は 2 相共存線のまわりの陰影をほどこした部分(a), (b)に広がっており，(a)は気体が準

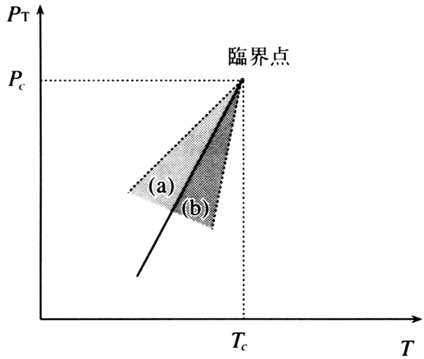


図 6.8　ファン・デル・ワールス状態方程式の2相共存線(実線)のまわりに準安定状態の領域が存在する．

安定に存在でき，(b)は液体が準安定に存在できる領域である．たとえば $P<P_c$ の気体状態の温度をゆっくりと下げてゆくと，2相共存線を超えてもそのまま気体状態がつづくことがある．これは**過冷却気体**と呼ばれ，(a)の準安定状態に対応している．また，これと逆に液体側から温度を上げて2相共存線を越しても，そのまま液体状態がつづくのが(b)の準安定状態に対応しており，そのような液体を**過熱液体**と呼ぶ．過冷却気体や過熱液体が出現する理由は，表面張力の効果として理論的に説明できるが，ここでは省略する．

電池の熱力学

図6.9のように稀塩酸(HCl)溶液に鉛(Pb)と銀(Ag)の電極を浸すと Ag^+ と Pb^{++} イオンが電極から溶液中に溶け出る．このとき Ag と Pb のイオン化の強さが違うために両電極間には起電力が発生し，電極を外部導線で結ぶと Ag 電極(陽極)から Pb 電極(陰極)へ電流が流れる．このように電解質溶液と電極とから起電力を発生させる装置を**ガルバニー電池**という．

陰極および陽極付近での酸化・還元反応はそれぞれ

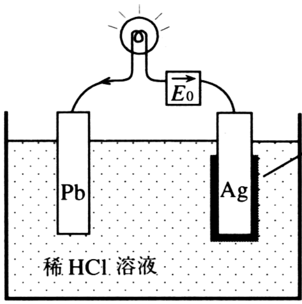


図 6.9 ガルバニー電池の例．電極間に電池の起電力 E よりわずかに小さい定電圧 E_0 を逆向きに入れておくと可逆電池として扱うことができる．

$$\begin{aligned} &\mathrm{Pb + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 + 2e^-} \\ &\mathrm{2AgCl + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-} \end{aligned} \tag{6.28}$$

であり，合成した反応は

$$\mathrm{Pb + 2AgCl \rightarrow 2Ag + PbCl_2} \tag{6.29}$$

である．外部回路に電流が流れるとき，溶液中ではこの化学反応が進行している．電流のする電気的仕事 W_e(ジュール熱)は，これによって解放されたエネルギーに他ならない．電池の起電力よりわずかに小さい定電圧 E_0 を外部回路に入れておくと，電流を非常に小さくすることができる．それによって化学反応の進行速度も非常に緩慢になる結果，この化学反応を準静的過程として扱うことができる．そのような工夫をした電池を**可逆電池**という．以下ではこの可逆電池を用いて電池の熱力学を考察しよう．

電池の実験は温度と圧力がほぼ一定の条件で行えるので，電池のもっているギブスの自由エネルギー G に注目しよう．ギブスの自由エネルギーは温度 T と圧力 P を独立変数にしたとき最も便利な熱力学的関数であった．まず熱力学の関係式

$$G = H - TS$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

を使って，

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{6.30}$$

と書き換えておく．反応式(6.29)に従って1モルのPbと2モルのAgClが変化するまでの自由エネルギーやエンタルピーなどの変化量を ΔG, ΔH のように Δ をつけて表わすと，

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \tag{6.31}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{6.32}$$

などが成立する．ここでエネルギー保存則

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V - W_e$$

を代入すると，

$$\Delta G = -W_e \tag{6.33}$$

$$\Delta H = \Delta Q - W_e \tag{6.34}$$

が得られる．ただし，ここで $\Delta Q = T\Delta S$ であり，これを化学反応による潜熱(**吸収熱**)という．また，ΔH は反応によって生じる全エネルギーから膨張による機械的仕事 $P\Delta V$ を差し引いたエネルギーであり，これを**反応熱**と呼ぶ．反応熱は熱量測定の実験によって知ることができる．(6.33)によれば電池から取り出して利用できる最大の仕事量 W_e はギブスの自由エネルギーの減少量に等しいことがわかる．

電池の起電力を E として，1モルの n 価イオン(たとえば Pb^{++} は $n=2$, Ag^+ は $n=1$)が化学反応によって変化したとすれば，電気的な仕事は

$$W_e = n\mathcal{F}E \tag{6.35}$$

と書ける．ここで $\mathcal{F}$ は1モルの1価イオンのもっている電荷量で1ファラデー($\mathcal{F}$)と呼ぶ．1ファラデーは

$$1\,\mathcal{F}\text{(ファラデー)} \doteqdot 96500 \text{ クーロン}$$

である．これを使うと ΔG, ΔH および ΔQ は

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E \tag{6.36}$$

$$\Delta H = -n\mathcal{F}E + nT\mathcal{F}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \tag{6.37}$$

◆ ギブス-ヘルムホルツの式の検証 ◆

次の実験値(25°C，1気圧)から(6.37)を確かめてみよう．ΔH は熱量測定のデータで，E および $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ は起電力測定のデータである．また ΔG はジュール熱測定のデータである．Pb 電極/HCl 溶液/Ag 電極($Pb+2AgCl \rightarrow PbCl_2+2Ag$)の場合，

$$\begin{cases} E = 0.49 \text{ ボルト} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -0.000186 \text{ ボルト/K} \\ \Delta H = -25170 \text{ カロリー} \\ \Delta G = -22610 \text{ カロリー} \end{cases}$$

起電力データから計算した反応熱 $(\Delta H)^*$ は，

$$\begin{aligned}(\Delta H)^* &= -2\mathscr{F}E+2T\mathscr{F}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \\ &= -2\times 96500\times(0.49+298.15\times 0.000186)\div 4.18 \\ &\fallingdotseq -25185 \text{ カロリー}\end{aligned}$$

となり，熱量測定の結果とよく一致していることが確認できる．さらに，起電力のデータから得られるエントロピーの変化量 $(\Delta S)^*$ は $\Delta Q/T$ より，

$$\begin{aligned}(\Delta S)^* &= n\mathscr{F}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \\ &= -2\times 96500\times 0.000186\div 4.18 \\ &\fallingdotseq -8.59 \text{ カロリー/K}\end{aligned}$$

である．

$$\Delta Q = nT\mathscr{F}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \tag{6.38}$$

となる．すなわち，化学反応に伴う自由エネルギーやエンタルピー，エントロピーなどの変化量は，電池の起電力とその温度勾配の測定から完全に決定できる．とくに(6.36)を**ギブス-ヘルムホルツの式**という．

熱力学の第3法則

電池は物質がもっている化学的エネルギーから電気的仕事を取り出すエネルギー変換装置である．ある電池から最大どれだけの仕事が取り出せる

か．その量を知るには物質のもつ自由エネルギー ΔG を正しく評価することが必要である．熱量測定だけから ΔG を決定しようとする努力の中から，こんにち熱力学第3法則と呼ばれる重要な発見がなされた．

圧力一定の下で(6.31)を書き換えると

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{6.39}$$

である．実験から反応熱 ΔH が温度の関数として決まるとそれを積分し，

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + \left[\frac{\Delta G}{T}\right]_0 \tag{6.40}$$

となる．ただし，積分は $T=0$ から任意の温度 T までとし，$T=0$ での値を $\left[\frac{\Delta G}{T}\right]_0$ のように書くことにする．

右辺第1項の部分積分によって

$$\begin{aligned}\int \frac{\Delta H}{T^2} dT &= -\int \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta H}{T}\right) dT + \int \frac{1}{T}\frac{d\Delta H}{dT} dT \\ &= -\frac{\Delta H}{T} + \int \frac{1}{T}\frac{d\Delta H}{dT} dT + \left[\frac{\Delta H}{T}\right]_0\end{aligned} \tag{6.41}$$

であるから，これを代入して

$$\Delta G = \Delta H - T\int \frac{1}{T}\frac{d\Delta H}{dT} dT - T[\Delta S]_0 \tag{6.42}$$

となる．これからエントロピー変化量 ΔS も，

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \\ &= \int \frac{1}{T}\frac{d\Delta H}{dT} dT + [\Delta S]_0\end{aligned} \tag{6.43}$$

と得られる．ただし，$[\Delta S]_0 = \left[\frac{\Delta H}{T}\right]_0 - \left[\frac{\Delta G}{T}\right]_0$ を使った．(6.42), (6.43)の右辺の ΔH やその温度勾配 $d\Delta H/dT$ は熱量測定で得られる量であるから，$[\Delta S]_0$ の値がわかれば ΔG を熱量測定だけから決めることができる．もちろん，熱量測定だけから ΔG を決められるはずだという予想の背景には，$[\Delta S]_0$ の値を決めるための未知の法則が潜んでいるに違いない，という期待があるわけだ．その法則とは何であるか，話を進めよう．

まず電池の起電力測定のデータから，リチャードは ΔG と ΔH の値が

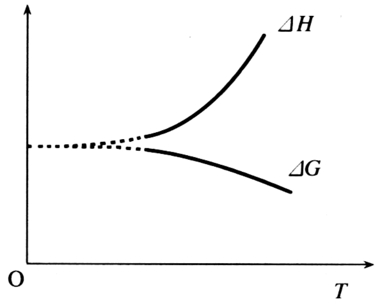


図 6.10 熱力学の第 3 法則の発見には，リチャードとネルンストによる二つの発見が必要であった．

$T=0$ に近づくと図 6.10 のように同一の値に収束することを発見した．すなわち，

$$T\Delta S = \Delta G - \Delta H \to 0 \qquad (T \to 0) \tag{6.44}$$

である．これにつづいてネルンストはさらに精しくデータを検討して，$T \to 0$ で $\Delta G - \Delta H \to 0$ が成り立つだけではなく，その微分も零に収束することを発見した．つまり，

$$\frac{d(T\Delta S)}{dT} = \frac{d}{dT}(\Delta G - \Delta H) \to 0 \qquad (T \to 0) \tag{6.45}$$

である．この二つの発見を合わせれば，

$$[\Delta S]_0 = \lim_{T\to 0} \Delta S = \lim_{T\to 0}\left(\frac{T\Delta S}{T}\right) = \frac{\lim_{T\to 0}(T\Delta S)}{\lim_{T\to 0} T} = \frac{\lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(T\Delta S)}{\lim_{T\to 0}\frac{dT}{dT}} = \lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(T\Delta S) = 0 \tag{6.46}$$

という結論が得られる．これを**ネルンストの熱定理**という．ネルンストの熱定理を(6.42)，(6.43)に代入すれば，

$$\Delta G = \Delta H - T\int \frac{1}{T}\frac{d\Delta H}{dT}\,dT \tag{6.47}$$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} \frac{d\Delta H}{dT} dT \qquad (6.48)$$

として，最初に期待したように ΔG, ΔS はいずれも熱量測定のデータだけから求められることになる．

さて，ネルンストの熱定理は，絶対零度におけるエントロピーは物質の集合状態によらず常に一定の値をもつことを主張する．たとえば，

$$\mathrm{Pb} + 2\mathrm{AgCl} \rightarrow \mathrm{PbCl_2} + 2\mathrm{Ag}$$

の反応において，反応前後では物質の集合状態はまったく違うものである．しかし，図6.11に示すように $T=0$ ではそれらのエントロピーは一定値 $[S]_0$ であるというわけだ．

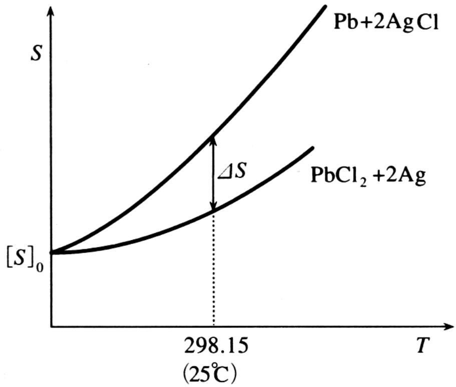


図6.11 ネルンストの熱定理は $T \rightarrow 0$ で $\Delta S \rightarrow 0$ であることを，また熱力学の第3法則は $T \rightarrow 0$ で $[S]_0 \rightarrow 0$ であることを主張する．

では，$[S]_0$ の値はどう決めるのか．一般に測定によって得られるのは変化量 $[\Delta S]_0$ だけであるから，残念ながら $[S]_0$ は熱量測定によっても，起電力測定によっても得られない．しかしながら，ポイント8で述べるように，プランクはこの一定値 $[S]_0$ を0とおくべきことを要請した．

$$\lim_{T \to 0} S = [S]_0 = 0 \qquad (6.49)$$

プランクの要請は統計力学の立場からネルンストの熱定理を拡張したもので，これを**熱力学の第3法則**という．

◆ 熱力学第 3 法則の検証 ◆

圧力が一定の条件下でエントロピーの変化 dS は定圧比熱 C_P を使って，

$$dS = \frac{C_P}{T} dT$$

と表わせる．両辺を $T=0$ から積分すれば

$$S = \int \frac{C_P}{T} dT + [S]_0$$

であるが，最後の項は熱力学第 3 法則から 0 である．したがって，C_P を温度の関数として精密に測定すればそれを使って任意の温度でのエントロピーを決定できる．

表 6.1 は C_P の実測値を使って得た 25°C での各種の物質 1 モル当りのエントロピーである．

表 6.1 1 気圧 25°C における 1 モル当りの物質のエントロピー

	エントロピー(cal/K·mol)
Ag	10.0
AgCl	23.0
Pb	15.6
$PbCl_2$	33.9

上の表 6.1 と 115 ページの囲みコラムで計算した

$$Pb + 2AgCl \rightarrow PbCl_2 + 2Ag$$

の化学反応によるエントロピー変化量を比べて，熱力学第 3 法則の成立を検証しよう．

まず前の囲みコラムで示したように，1 モルの Pb と 2 モルの AgCl がそのように反応する際のエントロピー変化量 $(\Delta S)^*$ は，電池の起電力データより

$$(\Delta S)^* = -8.59 \quad \text{カロリー/K}$$

であった．一方，熱力学の第 3 法則を使って得た上の表から，エントロピーの変化量 (ΔS) は

(ΔS) = (1 モルの $PbCl_2$ のエントロピー)
+ (2 モルの Ag のエントロピー)
− (1 モルの Pb のエントロピー)
− (2 モルの AgCl のエントロピー)

$$= 33.9+2\times 10.0-15.6-2\times 23.0$$

$$= -7.7 \quad \text{カロリー/K}$$

である．$(\varDelta S)^*$ と $(\varDelta S)$ の値を比べると両者はほぼ 10% の誤差で一致していることがわかる．熱量測定値には比較的大きな誤差が伴うことを考えると，この程度の違いはあっても良い一致であると言えよう．他の多くの可逆電池のデータからも同様に熱力学の第 3 法則は確認できる．

熱力学の第 3 法則の検証には，上のように可逆電池の実験に基づく直接的な検証の他に，いわば間接的な検証の仕方もある．たとえば，定圧比熱 C_P は熱力学第 3 法則を反映して，$T\to 0$ に対して，$C_P\to 0$ のように振舞う．これを示すには，(6. 30)の両辺を極限移行$(T\to 0)$させる．

$$\lim_{T\to 0}\frac{G-H}{T}=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=\lim_{T\to 0}(-S)$$

熱力学第 3 法則によって，

$$\text{左辺} = \frac{\lim(G-H)}{\lim T} = \frac{\lim\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P-\lim\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P}{\lim\left(\dfrac{\partial T}{\partial T}\right)_P}$$

$$= \lim\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P-\lim\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$$

$$\text{右辺} = \lim\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = 0$$

であるから，$C_P=\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ を使うと結局

$$\lim_{T\to 0} C_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$$

が得られる．デバイの固体比熱の理論では，低温で $C_P\propto T^3$ の振舞いが得られ，実際のデータとも良く一致している．

系が熱平衡状態にある限り，熱力学の第 3 法則は成立する．しかし，縮退状態が多数あったり，熱平衡の実現をさまたげる機構があると，$T\to 0$ でのエントロピー$[S]_0$は 0 でない有限の値に留まることがある．これらを**残留エントロピー**と呼んでいる．

ポイント 7

分子運動の混沌

◈ ◈ ◈

多数の粒子を含む巨視的な物体の性質を，原子・分子などのミクロな力学法則から解明しようとするのが統計力学である．したがって，かりに 1 モルの物質の性質を知るには 6×10^{23} 個という膨大な数の分子の運動を明らかにしなければいけない．これは明らかに複雑なものであることが予想される．しかし，巨視的に見れば熱力学の普遍的な関係式や，状態方程式のような物質固有の法則が成立しているはずであるから，どんなに多数の分子の運動にも一定の統計法則があるに違いない．熱力学の体系と矛盾しない仕方で分子運動を支配している法則とはいったい何か．ここでは気体分子の運動を例にしてエルゴード仮定と分子的混沌の仮定に焦点をあてて，統計力学の基礎となるそれらの考え方を学ぼう．

エネルギー超曲面

膨大な数の粒子であっても個々の粒子の運動は力学の法則に従っている．もちろん古典力学だけでなく量子力学への拡張も考える必要があるが，ここでは古典粒子の場合に話をかぎることにする．はじめに統計力学の理解に必要な力学の知識を整理しておく．

体積 V の箱に含まれる N 個の質点粒子を考えよう．1 粒子の質量を m とする．粒子に 1 から N の番号をつけて，i 番目の粒子の座標を $\boldsymbol{q}_i$，運動量を $\boldsymbol{p}_i$ と書く．$\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i$ はそれぞれ 3 次元のベクトルである．座標の原点は図 7.1 のように適当に一つ決めておけばよい．

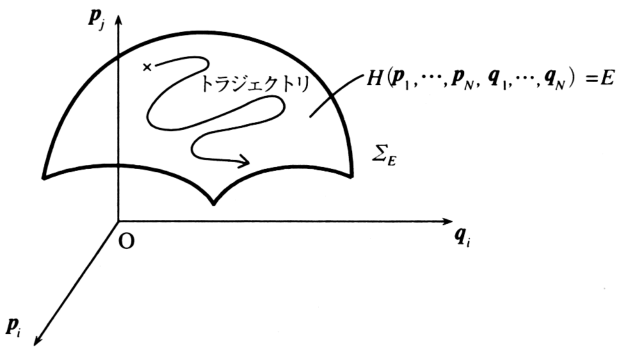


図 7.1 N 個の粒子からなる系の力学的状態の変化は $6N$ 次元の Γ 空間の中で 1 本のトラジェクトリ（1 次元の線）として表わされ，エネルギー超曲面 Σ_E は $6N-1$ 次元の面を張る．

解析力学によれば，それぞれの時間変化は次の $6N$ 個の微分方程式に従う．

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}, \qquad \frac{d}{dt}\boldsymbol{q}_i = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i} \tag{7.1}$$

これを**ハミルトンの正準方程式**と呼んでいる．ここで H は系のハミルトニアンで，$(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$ の関数である．粒子間のポテンシャルを Φ_I，粒子と箱との相互作用ポテンシャルを Φ_W とすれば，ハミルトニアン H は，

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i{}^2 + \Phi_I(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) + \Phi_W(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N\,;\,V)$$

と書ける．一般に Φ_W は箱の形状によるから，それを表わすために V にもよるものとしておく．運動量 $\boldsymbol{p}_i$ と粒子速度 $\dfrac{d\boldsymbol{q}_i}{dt}$ の関係

$$\boldsymbol{p}_i = m\frac{d\boldsymbol{q}_i}{dt}$$

を使うと，ハミルトンの正準方程式がニュートンの運動方程式

$$m\frac{d^2\boldsymbol{q}_i}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i}(\Phi_I + \Phi_W)$$

と等価であることがわかるだろう．

N 粒子系の力学的エネルギー E は，

$$E = H(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$$

である．両辺を時間 t で微分すれば

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dt} &= \sum_i \left[\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}\frac{d\boldsymbol{q}_i}{dt}\right] \\ &= \sum_i \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\left(-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right) + \left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\right] = 0\end{aligned}$$

となり，H が時間を陽に含まないかぎり，上のエネルギー保存則はポテンシャル Φ_I, Φ_W の詳細な形によらず成立することが確かめられる．

N 個の粒子の力学的状態の変化は，$(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$ が張る $6N$ 次元相空間の中の 1 本の軌道として描かれる（$\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{q}_i$ のそれぞれについて (x, y, z) の 3 成分があるので，$6N$ 次元となる）．これを**トラジェクトリ**という．またその $6N$ 次元相空間を $\boldsymbol{\Gamma}$（ガンマ）**空間**と呼ぶ．微分方程式 (7.1) の解の一意性から，Γ 空間の任意の 1 点を通るトラジェクトリは本質的に唯一つしかない．したがって，1 本のトラジェクトリはけっして自分自身と交差することはない．また初期条件を一つ決めると，エネルギー保存則からそのトラジェクトリは

$$H(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) = \text{一定} \tag{7.2}$$

の条件を満足する $6N-1$ 次元の曲面の外に出ることもない．初期条件 (7.2) によって，$6N$ 次元のうち，1 次元は独立変数でなくなり，つまり (7.

2)は $6N-1$ 次元の曲面(超曲面)をつくる．(7.2)で決まる Γ 空間内の曲面 Σ_E を**エネルギー超曲面**と呼ぶ．

粒子数 N がアボガドロ数ほどに大きいとき，エネルギー超曲面のトラジェクトリの構造はとても複雑であることが予想される．実際，その複雑さの中にこそ，力学と熱力学とを結びつけている重要な鍵が潜んでいるのだが，その話に進む前に一つだけ力学の大事な定理を述べておこう．

リュービルの定理

Γ 空間内に体積素片 $\Delta_0\Gamma$ を考えよう．それぞれの座標 $\{\boldsymbol{q}\}$，運動量 $\{\boldsymbol{p}\}$ がもつ幅を $\Delta\boldsymbol{q}_i, \Delta\boldsymbol{p}_i$ とすれば Γ 空間の体積素片 $\Delta\Gamma$ は，

$$\Delta\Gamma = \prod_{i=1}^{N}\Delta\boldsymbol{q}_i\Delta\boldsymbol{p}_i$$

である．Γ 空間は多数の粒子の座標，運動量を表示したものだから，この体積素片は，ある時間にその素片に含まれる座標，運動量をもつ粒子の小集団を表わすと考えられる．その中の点はすべて正準方程式に従って運動するので，図7.2に示すように $\Delta_0\Gamma$ は時刻 t の後には $\Delta_t\Gamma$ に移ってゆく．このときその体積素片の形は複雑に変形するがその体積は常に一定不変の性質がある．

$$\Delta_0\Gamma = \Delta_t\Gamma \tag{7.3}$$

これを**リュービルの定理**という．

リュービルの定理では，系の力学的変化をトラジェクトリの束の流れとして捉えていることに注意しよう．この流れを普通の流体の流れにたとえ

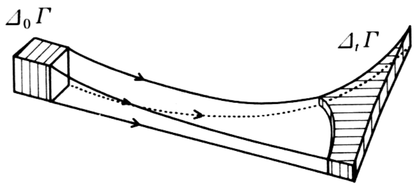


図7.2 Γ 空間の流れによって相空間の体積 $\Delta\Gamma$ は複雑に形を変えるが，リュービルの定理により，$\Delta_0\Gamma=\Delta_t\Gamma$ が常に成立する．

て，**位相流体**と呼ぶ．つまり Γ 空間の中を仮想的な流体が流れていると考えるのである．位相流体は正準方程式から決まる速度をもって $6N$ 次元空間内を流れており，現実の流体のように粘性によって静止してしまうことはない．また，リュービルの定理によれば，位相流体の密度 ρ は流れに沿って常に不変であり，圧縮されて体積が縮むこともない．すなわち，位相流体は非粘性，非圧縮性の完全流体である(図 7.3)．

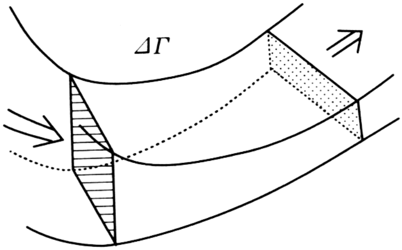


図 7.3　Γ 空間の中にどんな体積素片 $\Delta\Gamma$ をとっても，そこに流れ込む位相流体の流線は失われることなくすべて流れ出る．これを表現するのが(7.4)である．

位相流体の流線は途中で消えてしまうことはない．これは普通の流体と事情は同じであり，その結果，位相流体に対しても連続の式が成立する．

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\mathrm{div}(\rho\boldsymbol{v}) = 0 \tag{7.4}$$

ここで $\boldsymbol{v}$ は Γ 空間中の流れの速度で，(7.1)で与えられる．一方，リュービルの定理によって ρ は流れに沿って一定不変である．すなわち，

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}\,\rho = 0 \tag{7.5}$$

であるから，上の二つの差を取ってみればリュービルの定理は，

$$\mathrm{div}\,\boldsymbol{v} = 0 \tag{7.6}$$

と同値であることがわかる．実際に(7.6)に(7.1)を代入すると

$$\begin{aligned}\mathrm{div}\,\boldsymbol{v} &= \sum_i\left[\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_i}\left(\frac{d\boldsymbol{q}_i}{dt}\right)+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_i}\left(\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt}\right)\right]\\ &= \sum_i\left[\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_i}\left(\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{p}_i}\right)+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_i}\left(-\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{q}_i}\right)\right] = 0\end{aligned}$$

◆ リュービルの定理の証明 ◆

任意の時刻 t に対して(7.3)を導く前に，微小時間 Δt に対して，

$$\Delta_0\Gamma = \Delta_{\Delta t}\Gamma$$

をはじめに導こう．正準方程式(7.1)を Δt の間に積分すると，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p}_i(\Delta t) &= \boldsymbol{p}_i(0) + \left(-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2) \\ \boldsymbol{q}_i(\Delta t) &= \boldsymbol{q}_i(0) + \left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned} \qquad (1)$$

である．ここで $O(\Delta t^2)$ は Δt^2 に比例して $\Delta t \to 0$ で零に収束する量を表わすことにする．(1)は $(\{\boldsymbol{p}\}_0, \{\boldsymbol{q}\}_0)$ から $(\{\boldsymbol{p}\}_{\Delta t}, \{\boldsymbol{q}\}_{\Delta t})$ への無限小正準変換と呼ばれる．この変換に伴って体積素片 $\Delta_0\Gamma$ から $\Delta_{\Delta t}\Gamma$ への変換は，解析学で習ったように変換のヤコビアン J を使って

$$\Delta_{\Delta t}\Gamma = J\Delta_0\Gamma$$

と書ける．

ヤコビアン J は定義に従って計算すると，

$$J = \frac{\partial(\boldsymbol{p}_1(\Delta t), \cdots, \boldsymbol{p}_N(\Delta t), \boldsymbol{q}_1(\Delta t), \cdots, \boldsymbol{q}_N(\Delta t))}{\partial(\boldsymbol{p}_1(0), \cdots, \boldsymbol{p}_N(0), \boldsymbol{q}_1(0), \cdots, \boldsymbol{q}_N(0))}$$

$$= \left|\begin{array}{c:c} A_{ij} & B_{ij} \\ \hdashline C_{ij} & D_{ij} \end{array}\right|$$

と書ける．A, B, C, D はそれぞれ $3N \times 3N$ 行列で，具体的に書くと

$$A_{ij} = \delta_{ij} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_i \partial \boldsymbol{q}_j}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2)$$

$$B_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{q}_i \partial \boldsymbol{p}_j}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2)$$

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_i \partial \boldsymbol{p}_j}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2)$$

$$D_{ij} = \delta_{ij} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{q}_i \partial \boldsymbol{q}_j}\right)_0 \Delta t + O(\Delta t^2)$$

である．したがってヤコビアンを Δt で展開すると，

$$\frac{\Delta_{\Delta t}\Gamma}{\Delta_0\Gamma} = J = 1 + O(\Delta t^2)$$

が成立するので，$\Delta t \to 0$ の無限小変換に対して $J=1$ となり，リュービルの定理(7.3)は正しいことがわかる．

次に任意の時間 t に上の結果を拡張しよう．有限の時間 t を M 個の微

小な時間 Δt に分割して考える．

$$t = M\Delta t \qquad (M\to\infty)$$

それぞれの Δt の間の変換に対して，たとえば $t=l\Delta t$ から $t=(l+1)\Delta t$ への変換に対して先と同じ計算をすれば，(1)と同じ結果が成立するから

$$\frac{\Delta_{(l+1)\Delta t}\Gamma}{\Delta_{l\Delta t}\Gamma} = 1+O(\Delta t^2)$$

となる．したがって $l=0$ から $l=M-1$ までこれらの量を掛け合わせると，

$$\frac{\Delta_t\Gamma}{\Delta_0\Gamma} = \frac{\Delta_{\Delta t}\Gamma}{\Delta_0\Gamma}\cdot\frac{\Delta_{2\Delta t}\Gamma}{\Delta_{\Delta t}\Gamma}\cdot\cdots\cdot\frac{\Delta_t\Gamma}{\Delta_{(M-1)\Delta t}\Gamma}$$

より，

$$\frac{\Delta_t\Gamma}{\Delta_0\Gamma} = 1+O(M\Delta t^2)$$

が得られる．ここで $M\Delta t=t$ を一定にして，$M\to\infty$ とすれば，$t\Delta t\to 0$ より，

$$\frac{\Delta_t\Gamma}{\Delta_0\Gamma} = 1 \qquad (M\Delta t^2\to 0)$$

が任意の時間 t で示されたことになる．

を直接確かめることもできる．

いまエネルギーが E と $E+\Delta E$ の2枚のエネルギー超曲面に挟まれたエネルギー殻の中の体積素片 $\Delta_t\Gamma$ を考えてみよう．超曲面上のその面積を $\Delta_t w$，超曲面間の距離を $\Delta_t s$ とすれば，リュービルの定理は

$$\Delta_0\Gamma = \Delta_0 w\cdot\Delta_0 s = \Delta_t w\cdot\Delta_t s = \Delta_t\Gamma \tag{7.7}$$

と書ける(図7.4)．エネルギー超曲面に垂直な単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ は，

$$\boldsymbol{n} = \frac{\mathrm{grad}\,H}{|\mathrm{grad}\,H|}$$

であるから，関係

$$\Delta E = \mathrm{grad}\,H\cdot\boldsymbol{n}\Delta s$$

を用いて(7.7)を書き換えると，$\mathrm{grad}\,H\cdot\mathrm{grad}\,H=|\mathrm{grad}\,H|^2$ を使って，

$$\frac{\Delta_0\Gamma}{\Delta E} = \frac{\Delta_0 w}{|\mathrm{grad}\,H|_0} = \frac{\Delta_t w}{|\mathrm{grad}\,H|_t} = \frac{\Delta_t\Gamma}{\Delta E} \tag{7.7$'$}$$

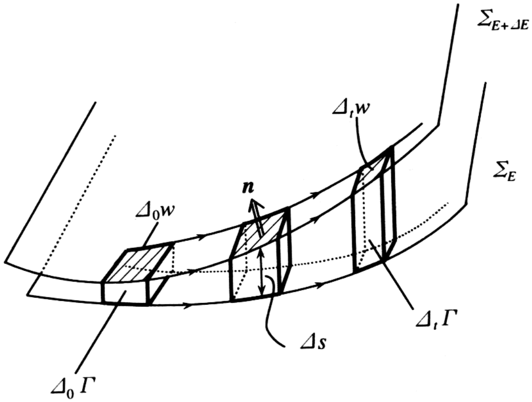


図7.4 エネルギー超曲面上の面積素片 Δw は，流れに沿って伸縮しながら流れる．

が得られる．この式からわかることは，エネルギー超曲面の間隔 Δs が狭く密につまっているところほど表面積 Δw は広く，そこでのトラジェクトリのスピード $|\boldsymbol{v}|=|\mathrm{grad}\, H|$ は Δw に比例して大きいということである．

熱力学が要請するエネルギー超曲面の構造

さて，いよいよエネルギー超曲面の性質を議論しよう．はじめに述べたように，N 個の粒子は力学法則に従って複雑な運動をしているが，その状態の変化は Γ 空間の中の1本の軌道(トラジェクトリ)として表わされ，またその軌道は初期条件(7.2)が与えられればエネルギー超曲面上にのっている．これは明らかに巨視的にみた熱力学の関係式と結びついていると思われる．

例題7.1

エネルギー超曲面上の1本の軌道が熱力学の関係式を満足するとはどういうことか．

［**解**］ まず粒子数 N が大きくなるにつれて超曲面の構造も複雑になることは当然予想される．さらに，エネルギー E の値にも依存して，エネルギー超曲面の構造は変るはずだ．系の力学的エネルギー E は熱力学的内

部エネルギーと解釈されるから，N が大きくなると共に E もそれに比例して大きくなると考えなければいけない．これは内部エネルギーが物質の量に比例する示量性の状態量であるからに他ならない．したがって，内部エネルギー E を粒子数 N で割った，つまり1分子当りの平均内部エネルギー E/N は N が十分大きければ

$$\frac{E}{N} \to u \qquad (N\to\infty)$$

と一定の値 u をもつ示強性の状態量と考えられる．このように示量性の状態量が N に比例して無限に大きくなる極限を**熱力学的極限**という．アボガドロ数ほどに大きな N に対してはこのような理想化された極限が実現されていると考えてよい．要するに，熱力学で扱うのは熱力学的極限におけるエネルギー超曲面なのである．

$6N-1$ 次元の超曲面を想像することはなかなかむずかしいので，図7.5に示すように模式的に表現しよう．円の内部がエネルギー超曲面の全体とする．内部エネルギーの値が E で，力学的に許されるすべての状態はこの円の内部にある．当然，熱力学的平衡状態もこの超曲面内に含まれるので，それを星形の領域 σ で表わしておこう．

σ の外部は熱力学的にはいわゆる非平衡状態である．たとえば，気体の分子がすべて箱の片隅に集まっているような状態も力学的には当然許されるが，それはけっして熱力学的な平衡状態ではない．これを χ と表わして

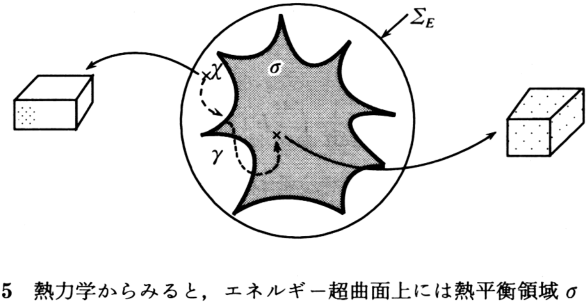


図7.5 熱力学からみると，エネルギー超曲面上には熱平衡領域 σ と非平衡状態の領域とがある．熱平衡領域は Σ_E のほとんどすべての部分を占める．

みると，この状態はいずれ拡散によって箱の全体に分子が広がり，それに応じたトラジェクトリ γ に沿って熱平衡領域 σ に移行する．熱平衡領域 σ は，温度や圧力などの熱力学的状態量が十分に安定に測定でき，状態方程式なども成立している領域である．

熱力学の要請(I)　熱平衡状態の一意性

エネルギー超曲面上で熱平衡領域は唯一つしかない．

熱平衡の状態は圧力や温度など少数の熱力学的状態変数で記述できる．一方，熱平衡領域 σ には無数のトラジェクトリが含まれている．ミクロにみればまったく違う無数の力学的状態が，熱力学的には同じ状態に対応していることになる．▮

例題 7.2

ではどういう具合に，この無数のトラジェクトリと少数変数で表わされる熱力学的状態との間に多対1の対応が成立しているのだろうか．

［**解**］ 力学の理解から熱力学の理解に進むためにはこの質問に答えておかなければならない．一つの例として気体の圧力を考えてみよう．気体分子の衝突により壁が受ける力積 $F(t)$ は図 7.6 のようにパルス状に時間変化する．衝突する分子の速度に応じてパルスの高さはさまざまで，パルスの時間間隔もまちまちである．

これに対して我々が測定によって得る圧力は，単位時間当りの力積，すなわち $F(t)$ の時間平均

$$P = \frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t} F(t)\,dt \tag{7.8}$$

である．Δt は観測に要する時間で，それは一般にパルスの時間間隔のようなミクロな時間スケール τ_μ よりはるかに大きい．とくにアボガドロ数ほどの分子が次々に頻繁に衝突する際には Δt は τ_μ より圧倒的に大きいことが予想される．

$$\Delta t \gg \tau_\mu$$

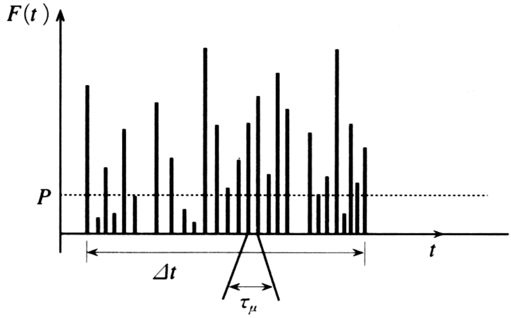


図 7.6 壁の受ける力積の時間変化はミクロなスケール τ_μ では激しく変動している．しかし，その長時間平均 P は圧力として，ほぼ一定値を与える．

このような極限で考えれば，熱力学的な圧力というマクロな量は，非常に激しく変動するミクロな量を長時間平均によって粗視化した量に他ならないのである．なお熱平衡状態に話を限れば $\Delta t \to \infty$ と考えてよいことも了解できよう．要するに，

熱力学的な量 ＝ ミクロな力学的量の長時間平均

という解釈が成立する．力学的にみればまったく違うトラジェクトリであるにも拘らず熱力学的には同一の状態にあることはこのようにして長時間平均の粗視化によって可能になる． ▮

熱力学の要請（II）　熱平衡状態の安定性

エネルギー超曲面上で熱平衡領域は圧倒的に広い部分を占める．

たとえば非平衡領域に初期条件 χ を置いたとする．それは対応するトラジェクトリ γ に乗って，比較的短時間で熱平衡状態に緩和する．いったん熱平衡領域に入ったトラジェクトリは，その後まれに非平衡領域に戻ることはあっても，ほとんど常に熱平衡領域内にとどまっているはずである．これは熱力学第 2 法則および熱平衡状態の安定性を保証するためにエネルギー超曲面上のトラジェクトリの流れがもたなければならない性質の一つ

である．かりに，熱平衡領域が逆に比較的狭い部分しかもたなければ，我々は熱平衡状態を記述する熱力学の諸法則を一般的法則として認識できなかっただろう．

(7.8)で定義される圧力の時間変化を考えてみよう．Δt が τ_μ より十分大きければ，P はそれぞれの時刻での測定に対して値が決まるはずである．その値はトラジェクトリが熱平衡領域 σ から離れるとき，実際の熱平衡状態の圧力 $\langle P\rangle$ との差は大きいだろう．しかし，先に述べたように熱平衡領域 σ がエネルギー超曲面上で圧倒的に広い部分を占めることを考えると，そのような $\langle P\rangle$ からのずれも非常にまれな出来事と考えられる．したがって，実際の熱平衡での圧力 $\langle P\rangle$ を得るには，測定時間 Δt を無限大にすればよいことになる．つまり，

$$\begin{aligned}\langle P\rangle &= \lim_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t}F(t)\,dt\\ &= P\text{ の長時間平均}\end{aligned}\tag{7.9}$$

無限大の長時間平均をとることによって，非平衡状態からの影響は無視できて，その結果平衡状態の値が得られるというわけである(図7.7)．

以上述べたエネルギー超曲面上の性質についての考察はきわめて素朴なものであったが，この素朴な分析から統計力学の基礎が確立してゆくことになる．



図7.7 トラジェクトリが熱平衡領域からまれにはずれるときには，(7.8)で定義される圧力 P は，本当の熱平衡の圧力 $\langle P\rangle$ からのずれを生じる．しかし，そのずれは，非常に長い時間経過の中ではほとんど無視できる．

ボルツマンのエルゴード仮定

先の考察を一般化しよう．熱平衡で測定される熱力学的状態量 $\langle G \rangle$ に対応する力学量を $G(\{\boldsymbol{p}\}_t, \{\boldsymbol{q}\}_t ; \{\boldsymbol{p}\}_0, \{\boldsymbol{q}\}_0)$ とすると，時間平均による粗視化の関係(7.9)は，

$$\langle G \rangle = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} G(\{\boldsymbol{p}\}_t, \{\boldsymbol{q}\}_t ; \{\boldsymbol{p}\}_0, \{\boldsymbol{q}\}_0)\, dt \tag{7.10}$$

と書ける．右辺の力学量はトラジェクトリごとに違うので，その違いを初期値 $\{\boldsymbol{p}\}_0, \{\boldsymbol{q}\}_0$ として表わしてある．一方，左辺の熱力学量は初期値によらない値である．

例題 7.3

なぜ，長時間平均を取ると初期値依存性が消えるのか．

［**解**］ これは，右辺の初期値依存性を消すためには，トラジェクトリがどんな性質をもてばよいかという問でもある．この答は

　勝手に選んだ一つのトラジェクトリは，エネルギー超曲面上のすべての点を通る

と仮定すればよい．これをボルツマンの**エルゴード仮定**という． ▌

たしかにそう考えればエネルギー超曲面 Σ_E のすべてが唯一つのトラジェクトリで覆われることになり，その結果として(7.10)の右辺は初期値 $\{\boldsymbol{p}\}_0, \{\boldsymbol{q}\}_0$ によらないことは明らかである．ボルツマンのエルゴード仮定は力学量と熱力学量の関係，あるいはもっと広く捉えれば力学と熱力学の関係をはじめて明確に表現した画期的な発見であった．ボルツマンのエルゴード仮定は，その後バーコフとスミスによって数学的に整備されて，

　勝手に選んだほとんどすべてのトラジェクトリは，エネルギー超曲面上のすべての点の任意の近傍を通る

と正しく表現されている(図7.8)．やはりこれが成り立てば，(7.10)に示されている熱力学と力学の関係が導かれることに変りはない．バーコフと

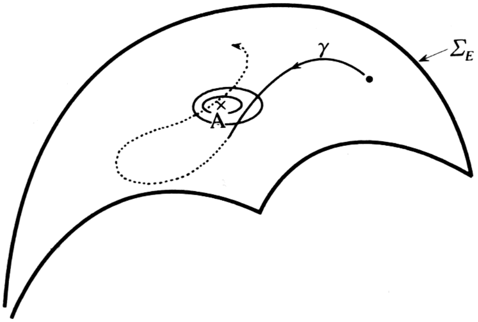


図7.8 エネルギー超曲面 Σ_E 上に勝手に選んだトラジェクトリ γ がほとんどつねに，エネルギー超曲面 Σ_E 上の任意の点Aのいくらでも近くを通るとき，Σ_E はエルゴード性をもつという．

スミスの表現したエルゴード仮定をボルツマンのエルゴード仮定と区別して準エルゴード仮定と呼ぶこともあるが，本書ではどちらも簡単にエルゴード仮定と呼ぶことにする．

エルゴード性が満たされているとき，すべてのトラジェクトリはいずれも $6N-1$ 次元のエネルギー超曲面 Σ_E 上をいたるところ稠密に覆い尽くしている．この様子を想像してみよう．おそらく諸君の中には，そんなことは不可能であるとお思いになる方も多いと思う．たしかに，1次元のトラジェクトリが $6N-1$ 次元の超曲面を余すところなく埋めつくすという，いわゆるエルゴード性の描像はなかなかすぐには納得できないだろう．ましてや，Σ_E 上のすべてのトラジェクトリがそのようなエルゴード性をもっているというのであるから，位相流体の流れはきわめて混沌としたものであり，その複雑さは想像を絶するものと思われる．

その複雑さの性質については ポイント 10 で述べることにするが，興味深い点は，そのような複雑なエルゴード的運動を基礎にしてはじめて熱力学の一般的法則が成立するということである．実際にエルゴード仮定から熱力学を構成する手順は次の ポイント に示すが，ここでは複雑なエルゴード運動が生み出す統計法則について話を進めよう．

統計分布の考え方

エルゴード性が満たされているとき，エネルギー超曲面 Σ_E 上のある微小面積 dw の中にトラジェクトリが滞在している時間 dt の割合は，測定に要する全時間を τ とすれば $\dfrac{dt}{\tau}$ である．その割合は dw に比例し，そこでの流れの速さ $v=|\mathrm{grad}\, H|$ に逆比例するはずである．すなわち，

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{dt}{\tau}=\alpha\cdot\frac{dw}{|\mathrm{grad}\, H|}$$

である．逆にみれば，このような割合に従ってトラジェクトリがエネルギー超曲面上に分布しているというのが，エルゴード仮定に他ならない．規格化定数 α は Σ_E の全領域(表面積)での積分を使って

$$\alpha^{-1}=\int\frac{dw}{|\mathrm{grad}\, H|}$$

と書ける．したがって，ある力学量 $G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})$ の長時間平均は，

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,dt$$
$$=\int G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\frac{dw}{|\mathrm{grad}\, H|}\Bigg/\int\frac{dw}{|\mathrm{grad}\, H|} \qquad (7.11)$$

となる．つまり，エルゴード性があれば，物理量の長時間平均はエネルギー超曲面上の面積積分で置き換えられる．

(7.11)をディラックのデルタ関数を使ってもう少し見やすい形に書き換えておこう．ディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ は，単位階段関数 $\theta(x)$，

$$\theta(x)=\begin{cases}1 & (x\geqq 0)\\ 0 & (x<0)\end{cases} \qquad (7.12)$$

の微分として定義される関数である．

$$\delta(x)=\frac{d\theta(x)}{dx}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\theta(x+\Delta x)-\theta(x)}{\Delta x} \qquad (7.13)$$

$x=E-H(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})$ として，(7.13)，(7.7)′ を使うと，

$$\delta(E-H(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\}))\Delta\Gamma=\lim_{\Delta E\to 0}\frac{\theta(E+\Delta E-H)-\theta(E-H)}{\Delta E}\Delta\Gamma$$

◆ ディラックのデルタ関数 ◆

ディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ は物理的な考え方をまとめたり，実際の計算を行うときなどにはとても重宝な関数である．上手に使えるように慣れておくとよい．本書で使うデルタ関数の性質は，(7.13)から直接確かめることができる次の二つの性質だけである．

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\,dx = \theta(x)\Big|_{-\infty}^{+\infty} = 1$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\,\delta(x-a)\,dx &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{\Delta x}f(x)\,(\theta(x+\Delta x-a)-\theta(x-a))\\ &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{\Delta x}f(a)\,\Delta x\\ &= f(a)\end{aligned}$$

二つめの性質はある物理的な拘束条件 $x=a$ の下で関数 $f(x)$ の値を求めたいときに用いる．

$$= \frac{\Delta w}{|\mathrm{grad}\,H|} \tag{7.14}$$

が成立するので，これを(7.9)に代入して，

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,dt = \frac{\int G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,\delta(E-H)\,d\Gamma}{\int\delta(E-H)\,d\Gamma} \tag{7.15}$$

と書き換えられる．すなわち長時間平均は面積積分でなく Γ 空間での体積積分でも計算できることになる．いま新しい関数 ρ を

$$\rho(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\}) = \frac{\delta(E-H(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\}))}{\int\delta(E-H(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\}))\,d\Gamma} \tag{7.16}$$

で定義すると，右辺の Γ 空間での積分は

$$\int G(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,\rho(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,d\Gamma \tag{7.17}$$

である．ρ は規格化条件

$$1 = \int\rho(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\})\,d\Gamma$$

を満足しているので，ρ は Γ 空間での確率密度関数に他ならないことがわ

かる．(7.16)で定義される ρ を**ミクロカノニカルな分布関数**と呼ぶ．

要するに，力学から熱力学的な量 $\langle G \rangle$ を得るには，ミクロカノニカル分布関数 ρ によって力学量 G を Γ 空間で平均すればよいことになる．

マックスウェル-ボルツマンの速度分布関数

Σ_E 上の複雑なエルゴード的運動を反映して，分子運動には一定の統計法則が出現する．ここでは理想気体を例にして，それがどんなものかを調べよう．

ハミルトニアン H は

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i^{\,2}$$

である．したがって，ミクロカノニカル分布関数(7.16)は

$$\rho = \frac{\delta\left(E - \dfrac{1}{2m}\sum \boldsymbol{p}_i^{\,2}\right)}{\int \delta\left(E - \dfrac{1}{2m}\sum \boldsymbol{p}_i^{\,2}\right) d\Gamma} \tag{7.18}$$

と書ける．Γ 空間の中の微小体積 $d\Gamma$ にトラジェクトリが入っている確率は，したがって，定義式から明らかなように $\rho d\Gamma$ である．はじめに，確率分布関数の計算に慣れるために簡単な練習をしておく．

二つの変数 x, y の値が，それぞれ x と $x+dx$，y と $y+dy$ の間の値をとる確率が $f(x, y)\,dxdy = Ae^{-ax^2-by^2}dxdy$ で与えられたとき，A, a, b の関係を考えよう(ただし，x, y はともに $-\infty$ から $+\infty$ の間の値をとるものとする)．

規格化の条件から

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y)\,dxdy = A\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2}dy\right]$$

である．ここにガウス積分の結果

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

を使うと，上の式は

$$1=\sqrt{\frac{\pi}{a}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{b}}\cdot A \quad \text{すなわち} \quad A=\frac{\sqrt{ab}}{\pi}$$

である．

例題 7.4

上の例で，x 変数だけに注目して，x の値が x と $x+dx$ の間の値をとる確率 $g(x)\,dx$ を求めよ．

［**解**］ y の値はどんな値をとってもよいので，

$$g(x)\,dx=\left[\int_{-\infty}^{\infty}f(x,y)\,dy\right]dx$$

$$=\frac{\sqrt{ab}}{\pi}\cdot e^{-ax^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}e^{-by^2}dy\right]dx=\sqrt{\frac{a}{\pi}}\cdot e^{-ax^2}dx$$

となる．この例から変数がたくさんある場合に，その一部の変数でもとの確率分布を積分すれば，残りの変数についての確率分布が得られることがわかる． ∎

例題 7.4 を参考にして，1 個の粒子(座標 $\boldsymbol{q}_1$，運動量 $\boldsymbol{p}_1$)の運動の様子を調べよう．例題でためしたように $6N$ 変数の確率分布 ρ を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{q}_1$ を除いた変数 $\boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_2, \cdots, \boldsymbol{q}_N$ で積分すれば 1 個の粒子の確率分布 $\rho_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ が得られる．座標 $\boldsymbol{q}_i$ についての積分は $\int d\boldsymbol{q}_i=V$ であるから，

$$\rho_1(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})=\frac{\int\delta\left(E'-\sum_{i=2}^{N}\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^{\,2}\right)d\boldsymbol{p}_2\cdots d\boldsymbol{p}_N d\boldsymbol{q}_2\cdots d\boldsymbol{q}_N}{\int\delta\left(E-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^{\,2}\right)d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{q}_N}$$

$$=\frac{1}{V}\cdot\frac{\int\delta\left(E'-\frac{1}{2m}\sum_{i=2}^{N}\boldsymbol{p}_i^{\,2}\right)d\boldsymbol{p}_2\cdots d\boldsymbol{p}_N}{\int\delta\left(E-\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^{\,2}\right)d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N}$$

となる．ただし，$E'=E-(1/2m)\boldsymbol{p}^2$ である．半径 r の n 次元球の体積を $v_n(r)$ とすれば，$v_n(r)$ はガンマ関数を用いて

$$v_n(r)=\frac{\pi^{\frac{n}{2}}r^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}$$

と表わされるから，右辺の分母，分子の積分は，それぞれ

$$\int\delta\left(E-\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i{}^2\right)d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N=\frac{dv_{3N}(\sqrt{2mE})}{dE}$$

$$=\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\cdot(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}\cdot 3mN$$

$$\int\delta\left(E'-\frac{1}{2m}\sum_{i=2}^{N}\boldsymbol{p}_i{}^2\right)d\boldsymbol{p}_2\cdots d\boldsymbol{p}_N=\frac{dv_{3(N-1)}(\sqrt{2mE'})}{dE'}$$

$$=\frac{\pi^{\frac{3(N-1)}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}-\frac{1}{2}\right)}\cdot(2mE')^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}\cdot m(3N-3)$$

と書ける．したがって，

$$\rho_1(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})=\frac{1}{V}\cdot\frac{N-1}{(\sqrt{\pi})^3N}\cdot\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}-\frac{1}{2}\right)}\cdot\left(\frac{E'}{E}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot\frac{2mE}{(2mE')^{5/2}}\quad(7.19)$$

が得られる．

例題 7.5

(7.19)は熱力学的極限

$$\lim_{N\to\infty}\frac{E}{N}=\varepsilon\ (一定)$$

で，

$$\rho_1(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\simeq\frac{1}{V}\left(\sqrt{\frac{3}{4m\varepsilon\pi}}\right)^3e^{-\frac{3}{4m\varepsilon}\boldsymbol{p}^2}\qquad(7.20)$$

であることを示せ．

［解］ ガンマ関数 $\Gamma(x+1)$ についての x が大きいときの漸近評価

$$\Gamma(x+1)\simeq\sqrt{2\pi}x^{x+\frac{1}{2}}e^{-x}\qquad(スターリングの公式)$$

を使う．$\varepsilon_1=(1/2m)\boldsymbol{p}^2$ として，

$$E=\varepsilon N$$

$$E'=E-\varepsilon_1=N\varepsilon-\varepsilon_1$$

を代入すれば，

$$\rho_1(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) \simeq \frac{1}{V}\cdot\pi^{-\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{3}{2}}\cdot\left(\frac{4m\varepsilon}{3}\right)^{-\frac{3}{2}}\cdot\left(1-\frac{1}{N}\right)^{-\frac{3}{2}N}\cdot\left(1-\frac{\varepsilon_1}{N\varepsilon}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

となる．ここで指数関数の漸近評価

$$\lim_{n\to\infty}\left(1+\frac{x}{n}\right)^n = e^x$$

を使うと，上の表現を得る． ▎

(7.20)は，ある一つの粒子に注目して，その力学的な長時間変化を確率分布に表現しなおしたものである．このような分布を**エルゴード的確率分布**と呼ぶ．したがって，(7.20)は N 個の粒子のうちで $(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ の状態をもつ粒子の割合を表わす，いわゆる統計分布関数とは考え方の上で違いがある．しかし，多数の粒子が互いに独立に運動しているという物理的な近似が許されるときには，エルゴード的確率分布は，N 個の粒子を母集団とする統計分布に等しいと考えることができる．このような考え方を**分子的混沌の仮定**と呼ぶ．分子的混沌の仮定の下で，速度が $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ の間の値をもつ粒子の数 $n(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ は(7.20)を使って

$$n(\boldsymbol{v})\,d\boldsymbol{v} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}d\boldsymbol{v} \qquad (7.21)$$

となる．ただし，ここで $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$ およびベルヌーイの分子運動論の結果

$$T = \frac{2E}{3kN} = \frac{2\varepsilon}{3k}$$

を用いた．(7.21)を**マックスウェル-ボルツマンの速度分布関数**と呼ぶ．

エネルギー超曲面上のトラジェクトリの運動は非常に複雑であり，その複雑さのゆえに分子的混沌の仮定も許されることはポイント10で再び論じることにする．ともかく，エネルギー超曲面のエルゴード性によって力学と熱力学の理解が直接結ばれることが明らかになった．次のポイントでは，具体的に力学から熱力学を構成してみよう．

ポイント 8

エントロピーの分子論

◈ ◈ ◈

クラウジウスが発見したエントロピーは温度と熱を結びつける重要な量であった．また，熱力学の体系を完成させる上で，エントロピーは内部エネルギーと並んで最も基本的な状態量である．したがって，エントロピーの分子論的意味がはっきりすれば，熱力学の理解は一層深められるはずである．
分子論的な解釈によればエントロピーは可能性を表わす量であり，他の物理量との大きな違いもこの点にある．なぜ，可能性を表現する量が物質状態に固有の量に化けてしまうのか．ここではニュートン力学と若干の量子力学の知識を基礎にして，エントロピーと熱力学的関係式の意味を学ぼう．

断熱変化とは何か

熱力学が扱うエネルギーは熱や仕事のように我々が外部からコントロールできる巨視的な量であった．一方，ミクロな力学のエネルギーは分子1個1個がもつ運動エネルギーやポテンシャルエネルギーであり，我々には自由にコントロールできるものではない．ミクロなエネルギーはマクロな操作によってどこまでコントロールできるのか．また，熱と仕事の違いは何だろうか．エントロピーの分子論的解釈に進む前に，これらの問題に答えておかなくてはならない．ここでは熱力学の断熱変化を生み出す分子論的機構を明らかにしよう．

N 個の気体分子が体積 V のシリンダーに入っているとする．粒子系の内部エネルギー E は，ミクロな立場で表わせば，ハミルトニアン $H(\{\boldsymbol{p}\}, \{\boldsymbol{q}\}, V(t))$ に等しい．

$$E = H(\{\boldsymbol{p}\}, \{\boldsymbol{q}\}, V(t)) \tag{8.1}$$

ポイント7との違いは，ここでは箱の体積を時間 t の関数と考えるところにある．V を V_0 から $V_0+\delta V$ まで非常にゆっくり変えよう．

$$V(t) = V_0 + \frac{t}{\tau}\delta V$$

τ を非常に大きくすれば緩慢な変化が得られる．このように系の力学的パラメターをゆっくり変える過程を一般に**準静的な力学変化**と呼ぶ．

分子の運動は正準方程式に従っているから，内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dt} &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}\frac{d\boldsymbol{q}_i}{dt}\right) + \frac{\partial H}{\partial V}\frac{dV}{dt} \\ &= \frac{\partial H}{\partial V}\frac{dV}{dt} \\ &= -\chi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, V(t))\frac{dV}{dt} \\ &= -\chi\left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, V_0 + \frac{t}{\tau}\delta V\right)\cdot\frac{\delta V}{\tau}\end{aligned} \tag{8.2}$$

である．ここで，$\chi = -\dfrac{\partial H}{\partial V}$ と書いた．

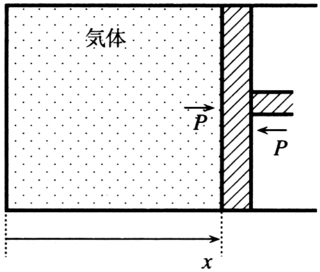


図 8.1 断面積 S のシリンダーの中にある気体の体積を非常にゆっくり変える変化は，力学的な準静的変化と呼ばれる．このような準静的変化によって気体のエントロピーは変化しない．すなわち，力学的準静的変化は熱力学で言うところの断熱変化の一つである．

図 8.1 に示すようにピストンの座標を x，シリンダーの断面積を S とすれば，

$$\chi = -\frac{\partial H}{\partial V} = -\frac{1}{S}\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{1}{S}\frac{\partial \Phi_W}{\partial x} \qquad (8.3)$$

である．ただし，Φ_W は気体分子とピストンの壁との相互作用ポテンシャルを表わす．

Φ_W は，分子 1 個と壁とのポテンシャルを ϕ_W とすると ϕ_W が $\boldsymbol{q}_i - x\boldsymbol{i}$ だけの関数であるから一般に

$$\Phi_W(\{\boldsymbol{q}\}, x) = \sum_{i=1}^{N} \phi_W(\boldsymbol{q}_i - x\boldsymbol{i})$$

と書ける．ここで $\boldsymbol{i}$ は x 方向の単位ベクトルである．これを(8.3)に代入すると，

$$\chi = \frac{1}{S}\boldsymbol{i}\cdot\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial \phi_W}{\partial \boldsymbol{q}_i}$$

であるから，χ は壁の単位面積が分子から受ける力に他ならない．

(8.2)を時間 τ まで積分すると内部エネルギーの変化 δE は

$$\begin{aligned}\delta E &= \int_0^{\tau}\frac{dE}{dt}dt \\ &= -\frac{\delta V}{\tau}\int_0^{\tau}\chi\left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, V_0 + \frac{t}{\tau}\delta V\right)dt \qquad (8.4)\end{aligned}$$

である．δV が十分小さいとして右辺を δV でテイラー展開すれば，

$$\delta E = -\frac{\delta V}{\tau}\int_0^\tau \chi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, V_0)\,dt + O(\delta V^2) \tag{8.5}$$

となる．さらに，$\tau\to\infty$ のときの右辺の積分

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \chi dt$$

は χ の時間平均を表わす．この時間平均は ポイント 7 のエルゴード仮定で見たように熱力学的な圧力 P に他ならない．

$$P = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \chi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, V_0)\,dt \tag{8.6}$$

であるから，(8.5)は

$$\delta E = -P\delta V \tag{8.7}$$

となる．熱力学第1法則と比べれば，エントロピーの変化 δS に対して，

$$\delta S = \frac{1}{T}(\delta E + P\delta V) = 0$$

が成立する．つまり，

準静的な力学変化は断熱変化($dS=0$)に他ならない．

断熱定理と状態方程式

ハミルトニアンに含まれる外部パラメターを準静的に変化させたとき，まったくその値を変えない力学量を**断熱不変量**という．先の項で見たように熱力学のエントロピーも断熱不変量である．したがって，もしもエルゴード性を満たす力学系に適切な断熱不変量を発見できれば，力学から熱力学のエントロピーを定義できるはずである．ここではエルゴード的なエネルギー超曲面 Σ_E で囲まれる Γ 空間の体積がエントロピーに関係した断熱不変量であることを学ぼう．

例題 8.1

断熱不変量とエネルギーのような保存量とは同じものか．

［**解**］ 断熱不変量は，エネルギーのような運動の恒量とはまったく違うものであることにまず注意しよう．運動の恒量は力学的変化のミクロな時間スケールでも常に保存される力学量であるが，断熱不変量は非常にゆっくりとした準静的変化で，すなわち非常に長いマクロな時間スケールでまわりの環境が変化するときに保存される量である．また，Γ 空間の相空間の体積の不変性を主張する断熱定理は，リュービルの定理と混同しやすいが，これもまったく違うものである点にも注意しよう． ▮

N 粒子系のハミルトニアン $H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, x)$ に含まれるパラメター x を x_0 から $x_0+\delta x$ まで準静的に変える場合を考えよう．先の例では x を体積 V として考えたが，ここではもっと一般的に書くことにする．このとき初期エネルギー E_0，最終エネルギー $E_0+\delta E$ として，その二つの超曲面 Σ_{E_0}，$\Sigma_{E_0+\delta E}$ がそれぞれ囲んでいる Γ 空間の体積を Ω_0，$\Omega_{\delta E}=\Omega_0+\delta\Omega$ とする(図 8.2)．相体積は単位階段関数 $\theta(x)$ を使って，

$$\Omega_0=\int\theta(E_0-H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, x_0))\,d\Gamma \tag{8.8}$$

$$\Omega_{\delta E}=\Omega_0+\delta\Omega=\int\theta(E_0+\delta E-H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, x_0+\delta x))\,d\Gamma \tag{8.9}$$

で与えられる．δE および δx が十分小さいとして両者の差をとれば，単位階段関数 $\theta(x)$ とディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ との関係を使って

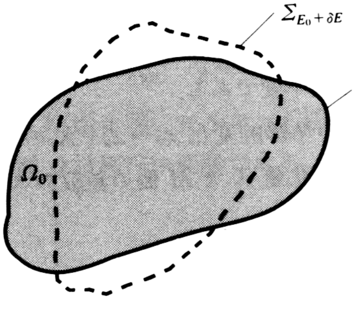


図 8.2 力学的準静的変化によって，エネルギー超曲面が Σ_{E_0} から $\Sigma_{E_0+\delta E}$ に変化したとき，それぞれが囲む Γ 空間の体積を Ω_0, $\Omega_{\delta E}$ とすれば，エルゴード性が満足されているとき $\Omega_0=\Omega_{\delta E}$ が成立する．この力学法則を断熱定理という．

$$\delta\Omega = \int [\theta(E_0+\delta E-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0+\delta x))-\theta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))]d\Gamma$$

$$= \delta E\int\delta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))\,d\Gamma$$

$$-\delta x\int\frac{\partial H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0)}{\partial x_0}\delta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))\,d\Gamma+O(\delta x^2)$$

である．(8.5)に対応する関係

$$\frac{\delta E}{\delta x} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0)}{\partial x_0}dt \qquad (8.10)$$

を代入すると，

$$\delta\Omega = \delta x\left[\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0)}{\partial x_0}dt - \frac{\displaystyle\int\frac{\partial H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0)}{\partial x_0}\delta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))\,d\Gamma}{\displaystyle\int\delta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))\,d\Gamma}\right]$$

$$\times\int\delta(E_0-H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},x_0))\,d\Gamma+O(\delta x^2)$$

となる．ここで，エルゴード仮定が満たされているとすれば，右辺の δx の係数は零であるから，

$$\frac{\Omega_{\delta E}}{\Omega_0} = 1+O(\delta x^2) \qquad (8.11)$$

が成り立つ．すなわち，力学的な準静的変化($\delta x\to 0$)に対して，エネルギー超曲面で囲まれる体積は不変である．

次に有限の大きさ X の準静的変化 $x_0\to x_0+X$ の場合に拡張するには次のようにすればよい．変化量 X を M 個の無数のステップ δx に分割して考える．

$$\lim_{M\to\infty}M\cdot\delta x = X$$

それぞれの δx の準静的変化に対して(8.11)が成り立つから

$$\frac{\Omega_X}{\Omega_0} = \left(\frac{\Omega_{\delta x}}{\Omega_0}\right)\cdot\left(\frac{\Omega_{2\delta x}}{\Omega_{\delta x}}\right)\cdot\left(\frac{\Omega_{3\delta x}}{\Omega_{2\delta x}}\right)\cdot\cdots\cdot\left(\frac{\Omega_{M\delta x}}{\Omega_{(M-1)\delta x}}\right) = 1+O(M\delta x^2)$$

がわかる．ここで $X=$ 一定として $M\to\infty$ にすると $M\delta x^2=\dfrac{X^2}{M}\to 0$ と

なるから，結局任意の大きさの準静的変化 $x_0 \to x_0+X$ に対して，

$$\Omega_X = \Omega_0 \tag{8.12}$$

が成立する．これを**断熱定理**という．

断熱定理はエネルギー超曲面 Σ_E がエルゴード性を満足している限り常に成立する

力学の法則である．力学の法則でありながら，定理の呼び方に熱という言葉が入っている理由は，エントロピーを変えない変化についての性質であるからだ．注目する力学系の自由度(粒子数)が非常に大きいことは断熱定理の成立には必要な条件ではないことにも注意しよう．

例題 8.2

調和振動子のハミルトニアン $H(p, q, k)$ が

$$H = \frac{1}{2m}p^2+\frac{k}{2}q^2 \tag{8.13}$$

であるとき，外部パラメター(バネ定数) k が $k_0 \to k_1 = k_0+\delta k$ に

$$k_1(t) = k_0+\frac{\delta k}{\tau}t \tag{8.14}$$

のようにゆっくり変化する場合に断熱定理を確かめよ．

［**解**］ k が一定のときエネルギー超曲面は

$$E = \frac{p^2}{2m}+\frac{k}{2}q^2 = 一定$$

で与えられる楕円であり(図 8.3)，エルゴード性は成り立っている．Γ 空間の体積つまり相体積 Ω は楕円の面積である．$t=0$ で $k=k_0$ のときの相体積 Ω_0 は

$$\Omega_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k_0}}E_0 \tag{8.15}$$

である．また，$t=\tau$ で $k_1=k_0+\delta k$ になったときのエネルギー $E_{\delta k}$ は(8.10)を使って

$$E_{\delta k} = E_0+\delta k\cdot\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{q(t)^2}{2}dt \tag{8.16}$$

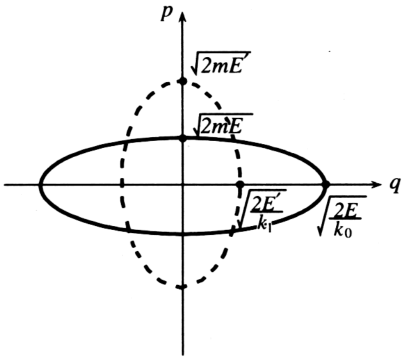


図 8.3 調和振動子のエネルギー超曲面は楕円である．バネ定数 k の値を $k_0 \to k_1$ に準静的に変えたとき，エネルギーは E から E' に変化するが，最終的に得られるエネルギー超曲面もやはり楕円である．また，それが囲む面積はもととと変らない．

と書ける．調和振動の解は

$$q(t) = \sqrt{\frac{2E_0}{k_0}}\sin\left(\sqrt{\frac{k_0}{m}}t+\varphi\right) \tag{8.17}$$

であるから，(8.16)の右辺の積分を実際に行えば

$$E_{\delta k} = E_0 + \frac{E_0}{2k_0}\delta k \tag{8.18}$$

エネルギーが $E_{\delta k}$ のときのエネルギー超曲面はやはり楕円であるから，それの囲む相体積 $\Omega_{\delta k}$ は(8.15)と同様に計算できて，

$$\Omega_{\delta k} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k_0}}E_0\frac{1+\dfrac{\delta k}{2k_0}}{\sqrt{1+\dfrac{\delta k}{k_0}}}$$
$$= \Omega_0 + O(\delta k^2) \tag{8.19}$$

となる．したがって，任意の大きさの準静的変化 $k_0 \to k_1$ に対しても(8.12)を出したのと同じ仕方で断熱不変性が導ける． ▮

断熱定理の意味を理解するために，パラメター k の急激な変化(非断熱変化)と比べてみよう．図 8.4 に破線で示すような運動が $k=k_0$ であったとしよう．いま k の値を k_0 から k_1 に突然変えたとする．運動がちょうど

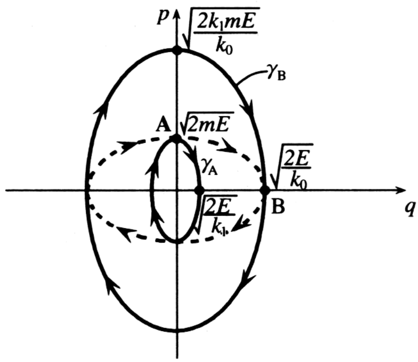


図 8.4 調和振動子のトラジェクトリの A あるいは B 点においてバネ定数の値を $k_0 \to k_1$ に突然変えた場合，それぞれの運動は γ_A, γ_B のようなトラジェクトリに変化する．明らかに断熱定理を破っている．このような変化を**非断熱変化**という．

A 点に来たとき $k_0 \to k_1$ にスイッチしたとすると，その後の軌道は γ_A のようになる．また B 点に来たときに $k_0 \to k_1$ へのスイッチが生じたとすれば，その後の軌道は γ_B のようになる．いずれも非断熱変化後の相体積は前と違っているのが了解されよう．振動子の位相に応じて微妙に変化する相体積の変化分が不規則な熱運動からの寄与である．

さて断熱定理を熱力学の対象となる自由度が大きい理想気体の系に適用しよう．ポイント 7 で見たように N 粒子を含む理想気体では，エネルギー超曲面 Σ_E とそれが囲む Γ 空間の相体積 Ω_{id} は

$$E = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i{}^2 \tag{8.20}$$

$$\Omega_{\text{id}} = V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}(2mE)^{\frac{3N}{2}} \tag{8.21}$$

であった．いま体積 V を $V+\delta V$ に準静的に変えたときのエネルギー E の変化を δE とすると，断熱定理は

$$\begin{aligned} 0 &= \delta\Omega_{\text{id}} \\ &= \left(\frac{\partial\Omega_{\text{id}}}{\partial E}\right)_V \delta E + \left(\frac{\partial\Omega_{\text{id}}}{\partial V}\right)_E \delta V \end{aligned}$$

$$=\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}V^N\left\{\frac{3N}{2E}\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)+\frac{N}{V}\right\}\delta V$$

である．すなわち，

$$\frac{3N}{2E}\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)+\frac{N}{V}=0$$

が成り立たなくてはならない．したがって準静的変化に対する(8.7)を使って

$$P=-\frac{\delta E}{\delta V}=\frac{2E}{3V}$$

となる．これは ポイント 1 で導いたベルヌーイの状態方程式に他ならない．したがって，

$$E=\frac{3}{2}NkT$$

とおけばボイル-シャルルの法則が再び得られることになる．すなわち，ボイル-シャルルの法則が断熱定理の直接的な結果であったことがわかる．

理想気体に限らず物質ごとに状態方程式が成立するのは，その物質を構成する粒子系の力学において常に断熱定理が成立しているからに他ならない．もう一つの例としてファン・デル・ワールス気体の場合を後で計算してみよう．

エントロピーと熱力学の法則

断熱定理を基礎にして，いよいよエントロピーの分子論的解釈に進もう．

先に求めた断熱不変量 Ω はエネルギー超曲面 Σ_E を決めれば値が一つ確定する．エルゴード仮定によれば，熱力学的状態量は Σ_E だけの関数であるから，Ω 自体一つの状態量と考えてよい．いま Ω 以外に断熱不変な状態量 S があったとしよう．S の値を決めると，それに対応するエネルギー超曲面 Σ_E が決まる．したがって，それに対する Ω の値も確定することになる．つまり，どんな断熱不変な状態量 S も Ω の関数で表わされることになる．この関数を f と表わし，

$$S = f(\Omega\,;N) \tag{8.22}$$

と書くことにする．熱力学的なエントロピーも断熱不変な状態量であるから(8.22)と書けるはずである．

正確には，エントロピーはエネルギー超曲面 Σ_E の汎関数であると言うべきであるが，ここでは力学の知識をストレートに使うために(8.22)のように Ω の関数として議論を進めることにする．$f(\Omega\,;N)$ の関数形を決めた後で，汎関数としての表現の問題を考えることにする．

Ω はミクロな粒子の力学から決まる量で，一方，S は熱力学のエントロピーである．したがって，(8.22)の関数 f を決定することによってエントロピーの分子論的な解釈が完了するはずである．f の関数形はどのように決めたらよいか．それを以下に示そう．

具体的な計算に入る前にその方針を述べておく．そもそも，$f(\Omega\,;N)$ を決めることは温度とエントロピーを同時に決めることになる点にまず注意しよう．そのときの条件は(8.22)を使って得られる温度が熱力学的温度あるいは理想気体温度 T に一致することである．

ポイント3で見たように熱力学的温度は理想気体温度の一般化であったことを思い出しておこう．したがって，理想気体温度が正しく導かれるように関数 $f(\Omega\,;N)$ の形を制限するのが第1ステップの計算である．次に第2ステップではエントロピー S が熱力学第3法則に従う示量性の状態変数であるように具体的な関数形を決定しよう．

断熱不変量 Ω は(8.21)からわかるようにエネルギー E，体積 V，粒子数 N の関数である．したがって，S の変化量 dS は，(8.22)より

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{df}{d\Omega}\right)d\Omega + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{\Omega} dN \\ &= \left(\frac{df}{d\Omega}\right)\left\{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N}\right)_{E,V} dN\right\} + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{\Omega} dN \end{aligned} \tag{8.23}$$

である．一方，熱力学第1法則は

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN) \tag{8.24}$$

であるから，両者を比較して

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{df}{d\Omega}\right)\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}\right)_{V,N} \tag{8.25}$$

$$\frac{P}{T}=\left(\frac{df}{d\Omega}\right)\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{E,N} \tag{8.26}$$

$$\frac{\mu}{T}=-\left(\frac{df}{d\Omega}\right)\left(\frac{\partial\Omega}{\partial N}\right)_{E,V}-\left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{\Omega} \tag{8.27}$$

と書ける．

先の理想気体の結果(8.20)，(8.21)より，

$$\Omega_{\mathrm{id}}=\frac{2E}{3N}\left(\frac{\partial\Omega_{\mathrm{id}}}{\partial E}\right)_{V,N} \tag{8.28}$$

$$E=\frac{3}{2}NkT \tag{8.29}$$

を(8.25)に代入すれば，

$$\begin{aligned}\frac{df(\Omega_{\mathrm{id}}\,;N)}{d\Omega_{\mathrm{id}}}&=\frac{3kN}{2E}\left(\frac{\partial\Omega_{\mathrm{id}}}{\partial E}\right)^{-1}_{V,N}\\&=\frac{k}{\Omega_{\mathrm{id}}}\end{aligned} \tag{8.30}$$

と考えてよいことがわかる．$f(\Omega\,;N)$ の関数形は理想気体に限らずあらゆる物質に対して共通であるはずだから，直ちにこれを一般化して，

$$\frac{df(\Omega\,;N)}{d\Omega}=\frac{k}{\Omega} \tag{8.31}$$

とおいてよい．したがって，これを積分して，

$$\begin{aligned}S&=f(\Omega\,;N)\\&=\int\frac{k}{\Omega}d\Omega\\&=k\log\Omega+S_0(N)\\&=k\log\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)\end{aligned} \tag{8.32}$$

が得られる．ただし，$S_0(N)=-k\log\Omega_0(N)$ と書いた．$\Omega_0(N)$ は $\Omega(E, V, N)$ と同じ次元をもつ定数であり，相体積の最小単位に取らなければならない．具体的には量子力学的性質を考慮に入れて，

（i） エントロピー S が示量性の変数であること

$$S(\Omega\,;N) \to O(N) \qquad (N\to\infty)$$

（ii） 絶対零度で S が零になること（熱力学第3法則）

$$S(\Omega\,;N) \to 0 \qquad (T\to 0)$$

この二つの要請から決める．それから得られる相体積の最小単位は，囲みコラムで示すように，

$$\Omega_0 = N!\,h^{3N} \qquad (h\text{ はプランク定数}) \tag{8.33}$$

である．

したがって，(8.32)の Ω/Ω_0 を $\tilde{\Omega}$ とおくと，

$$\tilde{\Omega}(E,\,V,N) = \frac{\Omega(E,\,V,N)}{\Omega_0(N)} = \frac{1}{h^{3N}N!}\Omega(E,\,V,N) \tag{8.34}$$

より，(8.25)～(8.27)は

$$S(E,\,V,N) = k\log\tilde{\Omega}(E,\,V,N) \tag{8.35}$$

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}{\partial E}\right)_{V,N} \tag{8.36}$$

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}{\partial V}\right)_{E,N} \tag{8.37}$$

$$-\frac{\mu}{kT} = \frac{1}{\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}(E,\,V,N)}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{8.38}$$

と表わされる．これより熱力学第1法則

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

を直接確かめることもできるが，それは読者におまかせする．

以上によって，分子運動の力学的性質だけから決まる $\tilde{\Omega}$ を使って，熱力学的諸関係が一貫して導き出せることが明らかになった．温度や圧力のように我々が日常的に扱う物理量が，実は膨大な数の分子運動のエネルギー超曲面の性質を反映しているという事実はあらためて考えてみれば一つの驚きと言えよう．要するに

熱力学の諸関係とは，多粒子系のエネルギー超曲面の性質に他ならない．

◆ Γ 空間の相体積の最小単位 ◆

(8.32)の Ω_0 を決定するには，量子力学に基づき物質粒子の二つの本質的性質にまで遡らなくてはならない.

（i） 作用量子

量子力学の結果によれば，1自由度の (p, q) 2変数の相空間の体積 Ω は，**作用量子**(プランク定数) h の n(整数)倍の大きさの離散的な値しかとらない. たとえば1次元の箱に入っている粒子の場合には

$$\Omega = nh$$

であるし，調和振動子に対しては

$$\Omega = \left(n+\frac{1}{2}\right)h$$

であると解釈される. したがってある粒子の一つの固有状態に対応する相体積は h であると考えられる. 実際，量子力学を使って，エネルギー固有値 E_i を計算すると，E_i は図8.5に示すような楕円トラジェクトリに対応する離散的な値をとり，古典的な描像でこれを理解すれば，となり合うトラジェクトリが挟む領域の面積が作用量子 h に等しいことがわかる.

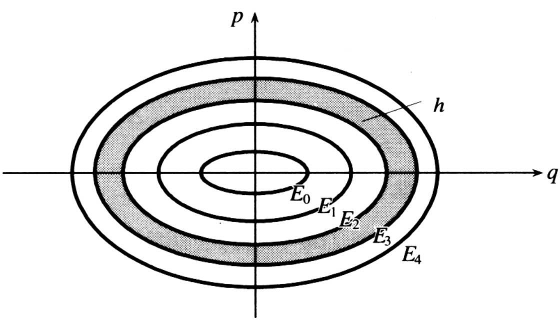


図8.5 調和振動子のエネルギー E_i は，量子力学の計算によると離散的な値しかとらない. 互いにとなり合うエネルギー固有状態に挟まれる領域の体積は作用量子 h に等しい.

いわば，(p, q) の全平面はそのような面積 h の無数のエネルギー殻(プランク・セル)に分割されている. その一つ一つのセルに量子力学的状態は一つ対応していることになる. このことは調和振動子に限らず量子力学の一般的な結論である不確定性原理からも了解できる. なぜなら粒子のも

つ波動性の結果として，粒子の座標 q と運動量 p は同時に確定することができない．常に座標も運動量もある不確定な幅 $\Delta q, \Delta p$ をもつ．すなわち，

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqq h$$

である．これからも，1 自由度の (p, q) 2 変数の最小の相空間の体積は作用量子 h であることがわかる．

いま N 個の粒子がある場合，(p_i, q_i) は $i=1, \cdots, 3N$ まで，すなわち $3N$ 自由度が考えられる．一つ一つの最小の相体積は h であるから，N 個の粒子系の最小の相体積は，

$$\Omega_0 \propto h^{3N}$$

と評価できる．

（ii） 同種粒子の判別不可能性

N 個の粒子をそれぞれのプランク・セルに分配した状態が，全系の量子力学的な一つの状態に対応している．たとえば図 8.6 に示すように，1 から 4 までの番号をつけた粒子が，二つの仕方でそれぞれ h^3 の体積をもつプランク・セルに入っているとしよう．

1 と 2 の粒子を入れ換えた二つの状態は何が違うだろうか．粒子の番号のつけ方は，ある意味でまったく任意であるから，粒子系の二つの状態は巨視的にはまったく違うところはないはずである．さらに，量子力学的には，そもそも同種の粒子を微視的にも区別することができないという性質

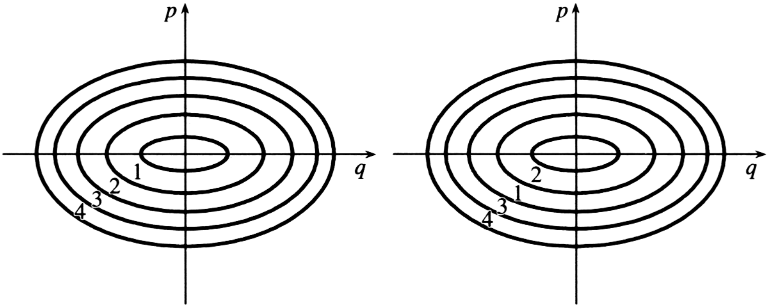


図 8.6 多自由度をもつ系の全体の量子状態はそれぞれがどのようにプランク・セルに配置されるかによって一意的に決まる．たとえば，四つの自由度が上の二つの仕方で配置したとき，同種粒子の場合には二つは区別されない．つまり，全体の状態に影響を与えない．

がある．これを粒子の**判別不可能性**と呼んでいる．

これも粒子の波動性を反映する量子力学特有の性質である．したがって，一応 $i=1,2,\cdots,N$ と番号をふったとしても，粒子の互換によって得られる $N!$ 個の状態はすべて同じ状態であると考えなければならない．つまり，(p,q) それぞれ $3N$ 自由度，すなわち $6N$ 次元空間のプランク・セルは，

$$\Omega_0 = N!\,h^{3N}$$

であると考えなければならない．

熱力学的諸関係が力学の知識に還元できた背景には，力学のエルゴード性の仮定が重要な役割を果していることを理解して頂けたと思う．断熱定理も，状態方程式もエルゴード仮定を認めることによって導かれた．熱力学の体系と矛盾しない仕方で分子運動を支配している法則とは，したがってエルゴード性に他ならない．

熱力学がさまざまな物質に適用され，成功をおさめている事実をみれば，その基本であるエルゴード仮定も力学の法則から証明されるべきものである．しかし，熱力学の立場から当然な要請であるにも拘らず，エルゴード性を力学の立場から証明することはまだ完全には成功していない．気体の分子運動モデルに対してエルゴード性が証明されたのは，ボルツマンがエルゴード仮定を提案してから100年以上も経った1974年になってからのことである．その他の分子モデルに対しては，いまなお研究が進められている状況である．とくに，アボガドロ数ほどの膨大な数の粒子を含む系のエネルギー超曲面の構造にはまだわからないことがたくさんある．

例題 8.3

ファン・デル・ワールス気体の断熱不変量 $\Omega(E,V,N)$ は，

$$\Omega(E,V,N) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\left\{2m\left(E+\frac{a}{V}\right)\right\}^{\frac{3N}{2}}(V-b)^N$$

で与えられる．ただし，$a=AN^2$, $b=BN$ である．これを理想気体の

結果と比較して，パラメター A, B の分子論的意味を説明せよ.

［解］ Ω の相体積に含まれるプランク・セルの数は，$\tilde{\Omega}=\Omega/\Omega_0$ よりスターリングの公式を用いて，

$$\begin{aligned}\tilde{\Omega}&=\frac{\Omega}{N!\,h^{3N}}\\&=\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\left\{2m\left(E+\frac{a}{V}\right)\right\}^{\frac{3N}{2}}\cdot(V-b)^N\\&\simeq G(N)\cdot\left(\frac{4m}{3}\frac{E+\frac{a}{V}}{N}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot\left(\frac{V-b}{N}\right)^N\end{aligned}\tag{8.39}$$

となる．$G(N)$ は N だけのある関数である．(8.36)などを使うと，

$$\begin{aligned}T&=\frac{1}{k}\frac{\tilde{\Omega}}{\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}\right)}=\frac{2}{3kN}\left(E+\frac{a}{V}\right)\\P&=\frac{\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial V}\right)}{\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}\right)}=\frac{2}{3}\frac{E+\frac{a}{V}}{V-b}-\frac{a}{V^2}\end{aligned}\tag{8.40}$$

この 2 式から E を消去すると，ファン・デル・ワールス状態方程式

$$P=\frac{NkT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\tag{8.41}$$

が得られる．次にパラメターの意味を考えよう．

理想気体の場合$(a=b=0)$の V^N の寄与は **ポイント** 7 で示したように座標の積分

$$\int\cdots\int d\boldsymbol{q}_1 d\boldsymbol{q}_2\cdots d\boldsymbol{q}_N$$

から生じる．ところがファン・デル・ワールス気体では $(V-b)^N$ になっている．これは気体粒子が質点ではなく有限の大きさをもっているとすれば次のように説明できる．1 粒子の半径を r_0 とすれば，もう一つの粒子はその距離が $2r_0$ より近くには接近できない．したがって一つの粒子が動け

る空間範囲は，

$$V-b=\int d\boldsymbol{q}_i=V-(N-1)\cdot\frac{4\pi}{3}(2r_0)^3$$

$$\doteqdot V-N\frac{4\pi}{3}(2r_0)^3$$

の寄与をする．したがって，パラメター B の分子論的意味は，

$$B=\frac{32}{3}\pi r_0{}^3$$

であることがわかる．

次にパラメター A の意味を考えよう．(8.40)を書き換えるとファン・デル・ワールス気体のエネルギー E は

$$E=\frac{3N}{2}kT-\frac{a}{V} \tag{8.42}$$

である．右辺第1項は粒子の運動エネルギーであるから，残りの第2項 $-\dfrac{a}{V}$ は粒子同士の相互作用エネルギーと考えられる．一般に分子間相互作用は短距離力であり，二つの粒子間距離が小さいときだけ作用し合い，距離が遠く離れるとポテンシャルエネルギーも零になると考えてよい．いま図8.7に示すように i 粒子のまわりの体積 v の中に入って来た粒子 j との間にだけポテンシャルエネルギー $\phi(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)$ が寄与するとすれば，その平均のポテンシャルエネルギー $\langle\phi_{ij}\rangle$ は

$$\langle\phi\rangle=\frac{1}{v}\int_{\boldsymbol{q}_j\subset v}\phi(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)\,d\boldsymbol{q}_j \tag{8.43}$$

と考えられる．体積 v の中にある粒子の平均数 n は，

$$n=\frac{v}{V}\cdot N$$

であるから i 粒子のもつ平均ポテンシャルエネルギーは $n\langle\phi\rangle$ である．したがって，ポテンシャルエネルギーの総量は，すべての (i,j) ペアについて $i=1,\cdots,N$ まで加え合わせて，$\dfrac{1}{2}Nn\langle\phi\rangle$ と評価できる．これは先の相互作用エネルギー $\dfrac{-a}{V}$ に等しいはずである．

$$-\frac{a}{V}=-\frac{N^2A}{V}=N\cdot\frac{N}{2V}v\cdot\langle\phi\rangle$$

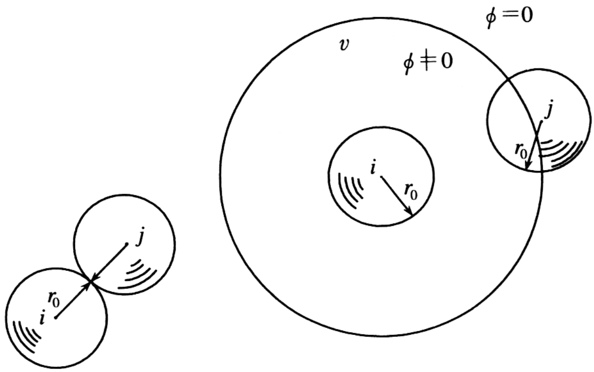


図 8.7 ファン・デル・ワールス気体の相互作用．半径 r_0 の球状粒子は重心の距離 $2r_0$ 以上には互いに近づけない．したがって，一つの粒子が動ける空間領域は $V-\frac{4}{3}\pi(2r_0)^3$ の体積をもっている．また，粒子間のポテンシャルは，体積 v の領域に入ってきた粒子同士の間だけで働き($\phi\neq0$)，その外側ではポテンシャルは $\phi=0$ であるとする．

より，パラメター A の分子論的な意味は，

$$A=-\frac{1}{2}v\langle\phi\rangle$$

であることがわかる．分子間に引力相互作用が働くとき，$\langle\phi\rangle$ はマイナスの値をもつ．ファン・デル・ワールス気体が低温になると凝縮を起こし液体に相転移するのは，この引力相互作用に起因している． ▌

熱力学的極限とエントロピーの定義

(8.39)に見るように，熱力学的極限で $\tilde{\Omega}$ は e^{cN} のオーダーで無限大に発散する．また，$\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}$, $\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial V}$, $\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial N}$ などの量も同様に発散する．しかし，(8.40)などに見るように，それらの比は熱平衡状態では一定値に収束する．これは熱力学の関係式が普遍的に成立するために必要な前提条件となっている．このような熱力学的極限におけるエネルギー超曲面の構造を，ここできちんと整理してエントロピーの定義を明確にしておこう．

内部エネルギー E, 体積 V, 粒子数 N などの示量性変数を一般に X とすれば，熱力学的極限では，

$$\frac{\partial \log \tilde{\Omega}}{\partial X} \simeq c\left(\frac{E}{X}, \frac{V}{X}, \frac{N}{X}\right) \tag{8.44}$$

は熱平衡状態を特徴づける定数で，示強性の変数である．ここでは，熱力学的極限での一致を $\simeq$ の記号で書いた．これを $\dfrac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial X} \simeq c\tilde{\Omega}$ と書き換えて微分を繰り返すと，

$$\frac{\left(\dfrac{\partial^n \tilde{\Omega}}{\partial X^n}\right)}{\left(\dfrac{\partial^{n-1} \tilde{\Omega}}{\partial X^{n-1}}\right)} \simeq c + O\left(\frac{1}{X}\right)$$

$$\frac{\left(\dfrac{\partial^n \tilde{\Omega}}{\partial X^n}\right)}{\tilde{\Omega}} \simeq c^n + O\left(\frac{1}{X}\right)$$

$$\frac{\partial^n \log \tilde{\Omega}}{\partial X^n} \simeq O\left(\frac{1}{X^{n-1}}\right) \qquad (n=1, 2, \cdots)$$

などが成立する．$O\left(\dfrac{1}{X}\right)$ は熱力学的極限 $(X\to\infty)$ で無視できる量である．したがって，熱力学的極限では c の値によらず，

$$\log \tilde{\Omega} \simeq \log\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial X}\right) \simeq \log\left(\frac{\partial^2\tilde{\Omega}}{\partial X^2}\right) \simeq \cdots \tag{8.45}$$

などが導ける．

たとえば，$X=E$ として先のエントロピー S の式(8.35)に代入すると，

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &\simeq k \log \tilde{\Omega}(E, V, N) \\ &\simeq k \log\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}\right) \\ &\simeq k \log\left(\frac{\partial^2\tilde{\Omega}}{\partial E^2}\right) \\ &\simeq \cdots \end{aligned}$$

となり，$\tilde{\Omega}$ の代りに $\left(\dfrac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial X}\right)$ や $\left(\dfrac{\partial^2\tilde{\Omega}}{\partial X^2}\right)$ を使ってもエントロピーは定義できることがわかる．(8.22)でエントロピー S は Ω の汎関数であると述べたのは，要するに(8.45)のように Ω を決めたとき，その一連の微係数でエントロピーを定義してもよいからに他ならない．なかでも $\left(\dfrac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}\right)$ を使ってエントロピーを定義しておくと統計力学的計算はたいへん見通しよくで

きるので，それについて整理しておこう．

$\tilde{w}=\left(\dfrac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}\right)$として，(8.35)～(8.38)を書き換えると，

$$
\begin{aligned}
S &\simeq k\log\tilde{w}(E,\,V,N)\\
\frac{1}{kT} &\simeq \frac{1}{\tilde{w}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{w}(E,\,V,N)}{\partial E}\right)_{V,N}\\
\frac{P}{kT} &\simeq \frac{1}{\tilde{w}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{w}(E,\,V,N)}{\partial V}\right)_{E,N}\\
-\frac{\mu}{kT} &\simeq \frac{1}{\tilde{w}(E,\,V,N)}\left(\frac{\partial\tilde{w}(E,\,V,N)}{\partial N}\right)_{E,V}
\end{aligned}
\tag{8.46}
$$

$\tilde{w}$を用いたこれらの関係は次のポイント9でも使うことにする．

先にポイント7のリュービルの定理のところで述べたように$\tilde{w}dE$は，エネルギーがEと$E+dE$の間の値をもつエネルギー殻に含まれるミクロな状態の数(プランク・セルの数)である．したがって，$\tilde{w}(E,\,V,N)$はそのエネルギー殻における**エネルギー状態密度**に他ならない．

$$
\tilde{w}=\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial E}=\frac{1}{h^{3N}\cdot N!}\int\delta(E-H)\,d\Gamma \tag{8.47}
$$

(8.35)～(8.38)と(8.46)は熱力学的極限で同一の内容をもっていることはすでに示したとおりであるが，量子力学的な考察からするとむしろ(8.46)の方がごく自然であることを最後に指摘しておこう．まずエネルギーEの値は古典力学では厳密に固定して考えることが許される量であるのに対して，量子力学では固有状態を除いて，Eの値を固定してエネルギー超曲面を考えることに意味はない．むしろ量子力学的にはエネルギーがEと$E+\varDelta E$の値で挟まれるエネルギー殻の方が物理的に重要な概念と言える．熱力学的な巨視的状態はこのエネルギー殻によって決まる．

系のエネルギーの不確定さ$\varDelta E$を考慮に入れて，エルゴード仮定を拡張するならば，

(等重率の仮定) 非常に長い時間の観測をするならば，系のエネルギーは$\varDelta E$の幅をもつエネルギー殻に含まれるすべての固有状態を等しい確率で遍歴する(図7.4)

と表現するのが適当である．ΔE の幅のエネルギー殻に含まれる微視的状態(エネルギー固有状態)は，熱力学的極限では非常に多いと考えられる．その一つ一つが等確率をもって発生していると考えるわけである．

このようなエルゴード仮定の拡張は古典系のエルゴード仮定と比べれば決して厳密な根拠があるわけではないが，熱力学を導き出す上で十分に正しい作業仮説と言える．この作業仮説に従うと，量子力学的な断熱定理は

> **力学的な準静的変化($t=0$ から t まで)によって，エネルギー殻の厚みが ΔE から $\Delta_t E$ に変化したとき，それぞれのエネルギー殻に含まれる微視的状態の数は不変である**

と表現できる．

エルゴード仮定と断熱定理の拡張によって，$\tilde{w}\Delta E$ は断熱不変量となるから，前の議論と同様の手続きでエントロピー S は，

$$S = k\log(\tilde{w}\Delta E) = k\log\tilde{w} + k\log\Delta E$$

と表わせることになる．右辺の第2項は

$$\Delta E \ll E \simeq O(N)$$

より $\log N$ のオーダーの寄与をするが，N のオーダーの寄与をする第1項 $\log\tilde{w}$ と比べれば，熱力学的極限で無視することができる．

$$\frac{\log N}{N} \to 0 \qquad (N \to \infty)$$

したがって，(8.46)に与えた表現に十分な根拠が与えられるわけである．

いま ΔE のエネルギー殻に含まれる微視的状態数 $W(E, \Delta E)$ は，

$$W(E, \Delta E) = \tilde{w}\Delta E$$

であるから，エントロピーについて次の解釈も正しいことになる．

> **巨視的な状態のエントロピー S は，それに含まれる微視的状態の数(状態和) W によって**
>
> $$S = k\log W \qquad \text{(ボルツマンの式)} \qquad (8.48)$$
>
> **と表わせる．**

また同じことを確率を使って表現すると次のようになる．ある一つの微視

的状態が実現する確率 P は，等重率の仮定より，

$$P = \frac{1}{\tilde{w}\Delta E} = \frac{1}{W} \tag{8.49}$$

である．したがって，エントロピー S は

$$S = -k \log P \tag{8.50}$$

と書ける．エントロピーは，このようにミクロな状態の不確定さを表わす確率と結びつけて論じられることがしばしばある．

エントロピーは物質状態に固有の物理量である．その物理量が可能性を表わす確率によって表現されるという(8.50)式の内容は，あらためて考えてみると奇異に思われるかもしれない．その背景には確率的に振舞う分子の熱運動が実在するからに他ならない．力学法則の中に確率の起原があることは ポイント 10 で再び学ぶことにする．

ポイント 9

分配関数の方法

◈　◈　◈

これまでは孤立系の力学から熱力学の理論体系が自然に導けることを見てきた．それによって力学と熱力学を結びつけようとする統計力学の当初の目標は原理的には一応解決できた．しかし，実際問題では温度，圧力などが一定の環境に置かれた開放系を扱うことが必要になる場合が多い．その意味では孤立系を基礎にした取り扱いはまだ十分なものとは言えない．
開放系に対しても分子運動の知識だけから，具体的に物質の性質を知るための統計力学的手法が必要である．ここで学ぶ分配関数の方法はその一つである．分配関数の理論によれば，熱力学の諸関係を直ちに導くこともできるし，また熱力学的量のゆらぎの性質も一貫して知ることができる．実に美事な理論体系である．

結合系のエルゴード的分布関数

孤立系の熱平衡状態を記述する分布関数は，先に示したようにミクロカノニカル分布関数であった．では開放系の分布関数は何であろうか．分布関数が求まれば熱力学的な量は，その分布関数を使った平均値として得られることは前と変りはない．ここでは開放系の統計力学の基礎となる分布関数を導こう．

注目する部分系Iとその環境(部分系II)を合わせた全体は，非常に大きな孤立系であると考えよう．二つの系I, IIの体積，粒子数，エネルギーなどをそれぞれ添字をつけて $(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, E_{\mathrm{I}}, \cdots)$, $(V_{\mathrm{II}}, N_{\mathrm{II}}, E_{\mathrm{II}}, \cdots)$ のように書く．簡単のために1種類の粒子だけの場合を考えると，孤立系の保存則として

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{I}}+V_{\mathrm{II}} &= V = 一定 \\ N_{\mathrm{I}}+N_{\mathrm{II}} &= N = 一定 \\ E_{\mathrm{I}}+E_{\mathrm{II}} &= E = 一定 \end{aligned} \tag{9.1}$$

が成立している．さらに全体系は孤立系であるから，先に述べたエルゴード性は満足されていると仮定する．こうしておいて，全体系のミクロカノニカル分布の考え方を使って，その一部分(部分系I)の開放系の分布関数を導き出すことにしよう(図9.1)．

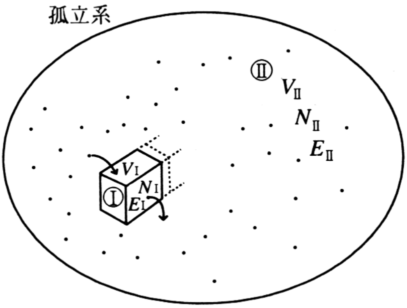


図9.1 非常に大きい孤立系の中の部分系Iの体積 V_{I}，粒子数 N_{I}，エネルギー E_{I} は確率的に変動する量である．その変動の様子を決める分布関数が決まれば，部分系Iの熱力学的性質が導き出せる．

I+II の結合系の状態は，エルゴード性によって力学的に許されるすべてのミクロな状態を変遷するから，それに応じて注目する部分系 I の状態もさまざまに変化する．たとえば，部分系 I の方にすべての粒子が入っている状態($N_{\mathrm{I}}=N$)や全エネルギーが含まれている状態($E_{\mathrm{I}}=E$)のように，極端に非平衡な状態が出現する可能性もある．体積 V_{I} もまたいろいろな値をとることになる．つまり，部分系 I のエネルギー，体積，粒子数などはエルゴード性を反映して，複雑にゆらぐことになる．これを長時間にわたって観察すれば，やはり部分系 I のそれらの物理量は一定の確率的(エルゴード的)分布関数に従っていることが予想される．熱力学的性質も含めて，部分系 I の統計法則は，そのような部分系のエルゴード的分布関数で決定されているわけである．

結合系のハミルトニアン H は二つの部分 $H_{\mathrm{I}}, H_{\mathrm{II}}$ に分けて考えることができる．

$$H = H_{\mathrm{I}}+H_{\mathrm{II}}+H_{\mathrm{I,II}}$$

部分系と環境との相互作用に由来するエネルギー $H_{\mathrm{I,II}}$ は，$H_{\mathrm{I}}, H_{\mathrm{II}}$ に比べると十分に小さいものと考えておく．I, II の系が完全に独立なら $H_{\mathrm{I,II}}=0$ であるが，しかしそうすると全体系 I+II でのエルゴード性も成立しない．したがって，ここではエルゴード性を保証するほどの相互作用 $H_{\mathrm{I,II}}$ は存在するが，ハミルトニアン H へのその寄与は無視できるとしておく．

さて，開放系 I の分布関数を求めよう．まず始めに，エネルギー $E_{\mathrm{I}}, E_{\mathrm{II}}$，体積 $V_{\mathrm{I}}, V_{\mathrm{II}}$，粒子数 $N_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{II}}$ がある確定した値をもち，部分系 I, II に分配されているときに，それぞれの系が $d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}$ の相空間の部分を占める確率 $\rho[d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}]$ は，ミクロカノニカル分布を使って，

$$\rho[d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}] = \frac{\dfrac{N!}{N_{\mathrm{I}}!N_{\mathrm{II}}!}\delta(E_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{I}})\,\delta(E_{\mathrm{II}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}}{\displaystyle\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}} \tag{9.2}$$

と書ける．ここで，$\dfrac{N!}{N_{\mathrm{I}}!N_{\mathrm{II}}!}$ の因子が掛かっているのは，1 から N まで番号をつけた粒子が，入れ換わった状態でも確率には同じ寄与をするためである．その数は N 個の粒子に順番をつけずに N_{I} と N_{II} に分割する仕方の

数$\left(\dfrac{N!}{N_{\rm I}!N_{\rm II}!}\right)$だけある．

ところで，この確率はそれぞれの部分系の体積，粒子数，エネルギーの値を固定したときの確率であるが，実際にはそれらの値は先に述べたように変動しているから，その変動による確率への寄与を考えなければならない．たとえば，それぞれの部分系の体積が，$V_{\rm I}$ と $V_{\rm I}+dV_{\rm I}$，$V_{\rm II}$ と $V_{\rm II}+dV_{\rm II}$ の間の値をもつときの先の確率への寄与は，その

$$\delta(V-V_{\rm I}-V_{\rm II})\,dV_{\rm I}dV_{\rm II} \tag{9.3}$$

倍に比例する．ここでデルタ関数 $\delta(V-V_{\rm I}-V_{\rm II})$ が掛かっているのは，部分系の変動 $dV_{\rm I}$ と $dV_{\rm II}$ が互いに独立ではなく図9.2に示すように保存則 $V=V_{\rm I}+V_{\rm II}$ を満たす範囲だけ許されるからである．

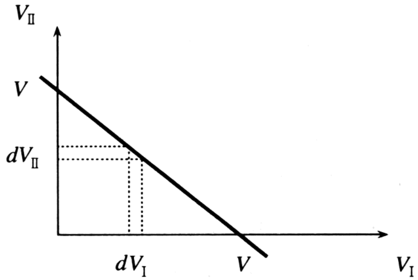


図9.2 体積の変化 $dV_{\rm I}$, $dV_{\rm II}$ は保存則を満たす範囲で変動する．勝手にとった変動 $dV_{\rm I}$, $dV_{\rm II}$ が発生する割合は，$\delta(V-V_{\rm I}-V_{\rm II})dV_{\rm I}dV_{\rm II}$ に比例する．

同様に，粒子数の変動による寄与およびエネルギーの変動による寄与は，それぞれ

$$\delta(N-N_{\rm I}-N_{\rm II})\,dN_{\rm I}dN_{\rm II}$$

および

$$\delta(E-E_{\rm I}-E_{\rm II})\,dE_{\rm I}dE_{\rm II}$$

倍に比例する．

したがって，部分系I, IIが体積，粒子数，エネルギーがそれぞれ $dV_{\rm I}dV_{\rm II}$, $dN_{\rm I}dN_{\rm II}$, $dE_{\rm I}dE_{\rm II}$ の変動幅をもち，かつそれぞれが $d\Gamma_{\rm I}$, $d\Gamma_{\rm II}$ の相空間の部分を占める確率 ${\rm Pr}(d\Gamma_{\rm I}d\Gamma_{\rm II}, dV_{\rm I}dV_{\rm II}, dN_{\rm I}dN_{\rm II}, dE_{\rm I}dE_{\rm II})$ は，

$$
\begin{aligned}
&\Pr(d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}},\, dV_{\mathrm{I}}dV_{\mathrm{II}},\, dN_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{II}},\, dE_{\mathrm{I}}dE_{\mathrm{II}}) \\
&\quad \propto \delta(V-V_{\mathrm{I}}-V_{\mathrm{II}})\delta(N-N_{\mathrm{I}}-N_{\mathrm{II}})\delta(E-E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{II}})\rho[d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}] \\
&\qquad \times dE_{\mathrm{I}}dE_{\mathrm{II}}dN_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{II}}dV_{\mathrm{I}}dV_{\mathrm{II}}d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}
\end{aligned}
\tag{9.4}
$$

と表わせる．

(9.4)は結合系I+IIが取り得る熱力学的状態を一般的に表わす分布関数であり，開放系の統計法則を記述する基礎となるものである．確率の規格化係数は，しばらくの間省いておく．この段階では部分系Iの方が環境(部分系II)より圧倒的に小さいという条件は含まれていない．そのことは(9.4)でIとIIの変数が対称的に入っていることに示されている．

カノニカル分布とボルツマン因子

部分系Iが部分系IIより圧倒的に小さいとき，すなわち，

(i) $H_{\mathrm{I}} \ll H$,　$E_{\mathrm{I}} \ll E$

(ii) $V_{\mathrm{I}} \ll V$

(iii) $N_{\mathrm{I}} \ll N$

の条件の少なくとも一つが満足されているときに具体的に部分系Iの分布関数を(9.4)から求めよう．上の条件のそれぞれについて計算するのは煩雑になるので，(i), (ii), (iii)がすべて満足されているときの結果をまとめて導くことにする．実際にどの条件を適用するかは，その分布関数を用いるときに考慮すればよい．

例題 9.1

部分系Iの体積 V_{I}，粒子数 N_{I}，エネルギー E_{I} が各々 $dV_{\mathrm{I}}, dN_{\mathrm{I}}, dE_{\mathrm{I}}$ の変動幅をもつ確率 $\Pr(dV_{\mathrm{I}}, dN_{\mathrm{I}}, dE_{\mathrm{I}})$ を求めよ．

［**解**］ 方針は(9.4)を $dV_{\mathrm{II}}, dN_{\mathrm{II}}, dE_{\mathrm{II}}, d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}$ で積分すればよい．まず $dV_{\mathrm{II}}, dN_{\mathrm{II}}$ での積分はデルタ関数の性質を使って

$$
\begin{aligned}
\delta(V-V_{\mathrm{I}}-V_{\mathrm{II}})dV_{\mathrm{II}} = 1 \\
\delta(N-N_{\mathrm{I}}-N_{\mathrm{II}})dN_{\mathrm{II}} = 1
\end{aligned}
\tag{9.5}
$$

とすればよい．残りの $dE_{\mathrm{II}}, d\Gamma_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{II}}$ での積分は(9.1), (9.2)を使って，

$$\int_{\Gamma_{\rm I}}\int_{\Gamma_{\rm II}}\int_{E_{\rm II}}\rho[d\Gamma_{\rm I},\, d\Gamma_{\rm II}]\,\delta(E-E_{\rm I}-E_{\rm II})\,dE_{\rm II}d\Gamma_{\rm II}d\Gamma_{\rm I}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\int_{\Gamma_{\rm I}}\int_{\Gamma_{\rm II}}\frac{1}{N_{\rm I}!N_{\rm II}!}\left[\int_{E_{\rm II}}\delta(E-E_{\rm I}-E_{\rm II})\,\delta(E_{\rm II}-H_{\rm II})\,dE_{\rm II}\right]\delta(E_{\rm I}-H_{\rm I})\,d\Gamma_{\rm I}d\Gamma_{\rm II}}{\displaystyle\frac{1}{N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\rm I}-H_{\rm II})\,d\Gamma_{\rm I}d\Gamma_{\rm II}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\frac{1}{h^{3N}N_{\rm I}!}\int_{\Gamma_{\rm I}}\left[\frac{1}{N_{\rm II}!}\int_{\Gamma_{\rm II}}\delta(E-E_{\rm I}-H_{\rm II})\,d\Gamma_{\rm II}\right]\delta(E_{\rm I}-H_{\rm I})\,d\Gamma_{\rm I}}{\displaystyle\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\rm I}-H_{\rm II})\,d\Gamma_{\rm I}d\Gamma_{\rm II}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\left[\frac{1}{h^{3N_{\rm I}}N_{\rm I}!}\int_{\Gamma_{\rm I}}\delta(E_{\rm I}-H_{\rm I})\,d\Gamma_{\rm I}\right]\left[\frac{1}{h^{3N_{\rm II}}N_{\rm II}!}\int_{\Gamma_{\rm II}}\delta(E-E_{\rm I}-H_{\rm II})\,d\Gamma_{\rm II}\right]}{\displaystyle\left[\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\rm I}-H_{\rm II})\,d\Gamma_{\rm I}d\Gamma_{\rm II}\right]} \qquad (9.6)$$

となるから，それぞれ[ ]の部分を(8.47)のエネルギー状態密度 $\tilde{w}_{\Gamma}(E, V, N)$, $\tilde{w}_{\Gamma_{\rm I}}(E_{\rm I},\, V_{\rm I}, N_{\rm I})$, $\tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}(E-E_{\rm I},\, V-V_{\rm I}, N-N_{\rm I})$ で置き換えれば，(9.6)の右辺は

$$\frac{\tilde{w}_{\Gamma_{\rm I}}(E_{\rm I},\, V_{\rm I}, N_{\rm I})\,\tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}(E-E_{\rm I},\, V-V_{\rm I}, N-N_{\rm I})}{\tilde{w}_{\Gamma}(E)} \qquad (9.6)'$$

である．したがって，

$$\Pr(dV_{\rm I},\, dN_{\rm I},\, dE_{\rm I}) \propto \frac{\tilde{w}_{\Gamma_{\rm I}}(E_{\rm I},\, V_{\rm I}, N_{\rm I})\,\tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}(E-E_{\rm I},\, V-V_{\rm I}, N-N_{\rm I})}{\tilde{w}_{\Gamma}(E)}dV_{\rm I}dN_{\rm I}dE_{\rm I} \qquad (9.7)$$

が得られる．

ここで解析学で学ぶところの次の恒等式を思い出しておこう．すなわち，3変数 x_1, x_2, x_3 の関数 $f(x_1, x_2, x_3)$ について，

$$f(x_1-\varDelta_1, x_2-\varDelta_2, x_3-\varDelta_3) = e^{-\left(\varDelta_1\frac{\partial}{\partial x_1}+\varDelta_2\frac{\partial}{\partial x_2}+\varDelta_3\frac{\partial}{\partial x_3}\right)}f(x_1, x_2, x_3) \qquad (9.8)$$

が成立する．右辺の指数関数の部分は微分演算子 $\dfrac{\partial}{\partial x_i}$ の多項式に展開して用いる．たとえば，

$$e^{-\varDelta\frac{d}{dx}} = 1-\varDelta\frac{d}{dx}+\frac{1}{2!}\varDelta^2\frac{d^2}{dx^2}-\frac{1}{3!}\varDelta^3\frac{d^3}{dx^3}+\cdots$$

であるから，

$$e^{-\varDelta\frac{d}{dx}}f(x) = f(x-\varDelta) \qquad (9.9)$$

という Δ についてのテイラー展開に他ならないことが了解されよう．

この関係を(9.7)の右辺の $\tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}(E-E_{\rm I},\ V-V_{\rm I}, N-N_{\rm I})$ に適用すると(9.5)の条件から，

$$\begin{aligned}&\Pr(dV_{\rm I}, dN_{\rm I}, dE_{\rm I})\\&\quad\propto \tilde{w}_{\Gamma_{\rm I}}(E_{\rm I})\,e^{-\left(E_{\rm I}\frac{\partial}{\partial E}+V_{\rm I}\frac{\partial}{\partial V}+N_{\rm I}\frac{\partial}{\partial N}\right)}\tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}(E,\ V, N)\,dV_{\rm I}dN_{\rm I}dE_{\rm I}\end{aligned}\tag{9.10}$$

である．ただし分母の $\tilde{w}_{\Gamma}(E,\ V, N)$ の項は定数なので省いた．いま，部分系 II(環境)は非常に大きく，温度 T，圧力 P，化学ポテンシャル μ の熱平衡状態にあるとすれば，**ポイント** 8 の(8.46)が使えて，

$$\begin{aligned}\frac{1}{kT}\tilde{w}_{\rm II}(E,\ V, N)&=\left(\frac{\partial\tilde{w}_{\rm II}}{\partial E}\right)_{V,N}\\ \frac{P}{kT}\tilde{w}_{\rm II}(E,\ V, N)&=\left(\frac{\partial\tilde{w}_{\rm II}}{\partial V}\right)_{E,N}\\ -\frac{\mu}{kT}\tilde{w}_{\rm II}(E,\ V, N)&=\left(\frac{\partial\tilde{w}_{\rm II}}{\partial N}\right)_{E,V}\end{aligned}\tag{9.11}$$

(ただし，$\tilde{w}_{\Gamma_{\rm I}}, \tilde{w}_{\Gamma_{\rm II}}$ を $\tilde{w}_{\rm I}, \tilde{w}_{\rm II}$ と略記した)および熱力学的極限の関係

$$\begin{aligned}&\left(E_{\rm I}\frac{\partial}{\partial E}+V_{\rm I}\frac{\partial}{\partial V}+N_{\rm I}\frac{\partial}{\partial N}\right)^n\tilde{w}_{\rm II}(E,\ V, N)\\&\quad=\frac{1}{kT}(E_{\rm I}+PV_{\rm I}-\mu N_{\rm I})^n\tilde{w}_{\rm II}(E,\ V, N)\end{aligned}$$

より，結局

$$\begin{aligned}&\Pr(dV_{\rm I}, dN_{\rm I}, dE_{\rm I})\\&\quad\propto e^{-\frac{1}{kT}(E_{\rm I}+PV_{\rm I}-\mu N_{\rm I})}\tilde{w}_{\rm I}(E_{\rm I},\ V_{\rm I}, N_{\rm I})\,dV_{\rm I}dN_{\rm I}dE_{\rm I}\end{aligned}\tag{9.12}$$

が得られる． ▮

例題 9.2

部分系 I の体積 $V_{\rm I}$，粒子数 $N_{\rm I}$ で，かつ相空間の $d\Gamma_{\rm I}$ の部分を占める確率分布 $\Pr(dV_{\rm I}, dN_{\rm I}, d\Gamma_{\rm I})$ を求めよ．

［**解**］ 先と同様に(9.4)を $dV_{\rm II}, dN_{\rm II}, dE_{\rm II}, dE_{\rm I}, d\Gamma_{\rm II}$ で積分すればよい．$dV_{\rm II}, dN_{\rm II}$ については前と同じである．残りの $dE_{\rm II}, dE_{\rm I}, d\Gamma_{\rm II}$ での積分もほとんど同様にして，

$$\iiint \rho[d\Gamma_{\mathrm{I}},\ d\Gamma_{\mathrm{II}}]\delta(E-E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{II}})\,dE_{\mathrm{II}}dE_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\int_{\Gamma_{\mathrm{II}}}\int_{E_{\mathrm{II}}}\frac{1}{N_{\mathrm{I}}!N_{\mathrm{II}}!}\left[\int_{E_{\mathrm{I}}}\delta(E-E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{II}})\delta(E_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}}\right]\delta(E_{\mathrm{II}}-H_{\mathrm{II}})\,dE_{\mathrm{II}}d\Gamma_{\mathrm{II}}}{\displaystyle\frac{1}{N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\int_{\Gamma_{\mathrm{II}}}\frac{1}{N_{\mathrm{I}}!N_{\mathrm{II}}!}\left[\int_{E_{\mathrm{II}}}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{II}})\delta(E_{\mathrm{II}}-H_{\mathrm{II}})\,dE_{\mathrm{II}}\right]d\Gamma_{\mathrm{II}}}{\displaystyle\frac{1}{N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\frac{1}{h^{3N}}\frac{1}{N_{\mathrm{I}}!N_{\mathrm{II}}!}\int_{\Gamma_{\mathrm{II}}}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{II}}}{\displaystyle\frac{1}{h^{3N}}\frac{1}{N!}\int_{\Gamma}\delta(E-H_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}})\,d\Gamma_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{II}}}$$

$$\propto \frac{\displaystyle\frac{1}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}\tilde{w}_{\mathrm{II}}(E-H_{\mathrm{I}},\ V-V_{\mathrm{I}},\ N-N_{\mathrm{I}})}{\tilde{w}_{\Gamma}(E,\ V,\ N)}$$

と書ける．したがって，部分系の変数 $V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, H_{\mathrm{I}}$ に依存する項だけ見ればよいから，

$$\begin{aligned}&\Pr(dV_{\mathrm{I}},\ dN_{\mathrm{I}},\ d\Gamma_{\mathrm{I}})\\&\quad\propto \frac{1}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}\tilde{w}_{\mathrm{II}}(E-H_{\mathrm{I}},\ V-V_{\mathrm{I}},\ N-N_{\mathrm{I}})\,dV_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{I}}\end{aligned}\qquad(9.13)$$

となる．ここでも，$H_{\mathrm{I}} \ll E$，$V_{\mathrm{I}} \ll V$，$N_{\mathrm{I}} \ll N$ とし熱力学的極限が部分系IIに使えることから，(9.8)と(9.11)を使って前と同様の計算により，

$$\begin{aligned}&\Pr(dV_{\mathrm{I}},\ dN_{\mathrm{I}},\ d\Gamma_{\mathrm{I}})\\&\quad\propto \frac{1}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}e^{-\frac{1}{kT}(H_{\mathrm{I}}+PV_{\mathrm{I}}-\mu N_{\mathrm{I}})}dV_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{I}}\end{aligned}\qquad(9.14)$$

が最終的に得られる． ▮

以上，二つの例題の結果をまとめると，

(A) $$\Pr(dV_{\mathrm{I}},\ dN_{\mathrm{I}},\ dE_{\mathrm{I}}) \propto e^{-\frac{1}{kT}(E_{\mathrm{I}}+PV_{\mathrm{I}}-\mu N_{\mathrm{I}})}\tilde{w}_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}},\ V_{\mathrm{I}},\ N_{\mathrm{I}})\,dV_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{I}}dE_{\mathrm{I}}\qquad(9.15)$$

(B) $$\Pr(dV_{\mathrm{I}},\ dN_{\mathrm{I}},\ d\Gamma_{\mathrm{I}}) \propto \frac{1}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}e^{-\frac{1}{kT}(H_{\mathrm{I}}+PV_{\mathrm{I}}-\mu N_{\mathrm{I}})}dV_{\mathrm{I}}dN_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{I}}\qquad(9.16)$$

である．この結果からわかるように開放系Iの分布関数は，単に相空間の

体積 $d\Gamma_{\rm I}$ に含まれる微視的状態の数に比例するのではなく，$e^{-\frac{1}{kT}H_{\rm I}}$, $e^{-\frac{1}{kT}PV_{\rm I}}$, $e^{\frac{1}{kT}\mu N_{\rm I}}$ のような重みが掛かっている．$e^{-\frac{1}{kT}H_{\rm I}}$ という指数関数の重みは部分系 I のエネルギーが極端に大きな値をとる非平衡状態が実現しにくいことを示している．一つの微視的状態をとる先験的確率が $e^{-\frac{1}{kT}H_{\rm I}}$ であると言ってもよい．これらの重みは**ボルツマン因子**と呼ばれる．ボルツマン因子の出現は開放系の統計力学における最も重要な結論の一つである．ボルツマン因子を含む(9.15)および(9.16)を**広い意味のカノニカル分布**という．

カノニカル分布は，部分系 I が非常に小さいときには常に成立する．たとえば，部分系 I に含まれる粒子数が 1 個であるときにも使ってよい．

例題 9.3

理想気体分子 1 個のカノニカル分布を求めよ．

［**解**］ $V_{\rm I}=V$, $N_{\rm I}=1$ と固定すればよいから，(9.16)より $dV_{\rm I}, dN_{\rm I}$ の分布は落として，

$$
\begin{aligned}
\Pr(d\Gamma_{\rm I}) &\propto e^{-\frac{1}{kT}H_{\rm I}}d\Gamma_{\rm I} \\
&\propto e^{-\frac{1}{2mkT}\boldsymbol{p}_{\rm I}^2}d\boldsymbol{p}_{\rm I}d\boldsymbol{q}_{\rm I}
\end{aligned}
$$

となる．これはマックスウェル-ボルツマンの速度分布関数に他ならない． ▮

一般には注目する部分系 I が十分に大きく熱力学的極限と考えてよい場合が多いので，その条件の下でカノニカル分布の性質を整理してみよう．部分系 I のエントロピー $S_{\rm I}$ は，ポイント 8 で示したように熱力学的極限で

$$S_{\rm I} = k\log\tilde{w}_{\rm I}$$

である．(9.15)に代入すると，

$$\Pr(dV_{\rm I}, dN_{\rm I}, dE_{\rm I}) \propto e^{-\frac{1}{kT}(E_{\rm I}+PV_{\rm I}-\mu N_{\rm I}-TS_{\rm I})}dE_{\rm I}dV_{\rm I}dN_{\rm I} \quad (9.17)$$

である．右辺の指数部分は $E_{\rm I}+PV_{\rm I}$ の単調減少関数 $e^{-\frac{1}{kT}(E_{\rm I}+PV_{\rm I})}$ と $\mu N_{\rm I}+TS_{\rm I}$ の単調増加関数 $e^{\frac{1}{kT}(\mu N_{\rm I}+TS_{\rm I})}$ の積である．$E_{\rm I}$, $V_{\rm I}$, $N_{\rm I}$, $S_{\rm I}$ が非常に大きな示量性の量であるから，図 9.3 に示すように，その積は熱力学的極限

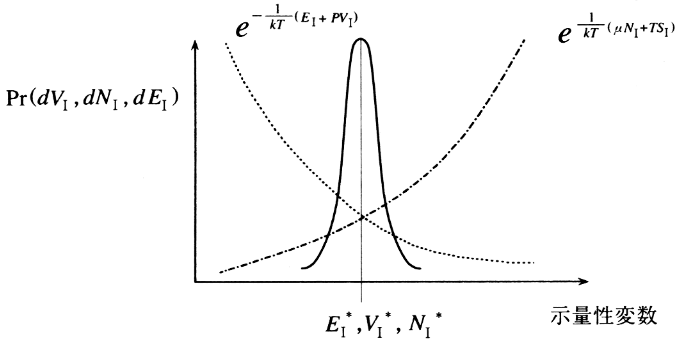


図 9.3 カノニカル分布関数は熱力学的極限で極値の位置 E_{I}^*, V_{I}^*, N_{I}^* に鋭いピークをもつ．このピークの状態が熱平衡状態に一致することはボルツマン因子の働きから導かれる結論の一つである．

では幅の狭い鋭いピークを示す．

最大確率で実現する状態(most probable state)を E_{I}^*, V_{I}^*, N_{I}^* と書けば，この状態 (E_{I}^*, V_{I}^*, N_{I}^*) が部分系 I の熱平衡状態であることは，次のように証明できる．$\Pr(dE_{\mathrm{I}}, dV_{\mathrm{I}}, dN_{\mathrm{I}})$ が極大値をとる条件から，

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}}\right)^*_{V_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}}} &= \frac{1}{T} \\
\left(\frac{\partial S_{\mathrm{I}}}{\partial V_{\mathrm{I}}}\right)^*_{E_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}}} &= \frac{P}{T} \\
\left(\frac{\partial S_{\mathrm{I}}}{\partial N_{\mathrm{I}}}\right)^*_{E_{\mathrm{I}},V_{\mathrm{I}}} &= -\frac{\mu}{T}
\end{aligned}
\tag{9.18}
$$

であるが，熱力学の関係から左辺をそれぞれ部分系 I の温度 T_{I}^*，圧力 P_{I}^*，化学ポテンシャル μ_{I}^* を使って表わせば，

$$
\frac{1}{T_{\mathrm{I}}^*} = \frac{1}{T}, \quad \frac{P_{\mathrm{I}}^*}{T_{\mathrm{I}}^*} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\mu_{\mathrm{I}}^*}{T_{\mathrm{I}}^*} = \frac{\mu}{T} \tag{9.19}
$$

と書き換えられる．これは部分系 I と部分系 II の熱平衡条件に他ならないから，結局 $\Pr(dE_{\mathrm{I}}, dV_{\mathrm{I}}, dN_{\mathrm{I}})$ が極大値をとる状態が部分系 I の熱平衡状態であると結論できる．なお，このような著しい結果が導かれる背景には，ボルツマン因子が重要な働きをしていることも了解できよう．

カノニカルな分配関数と熱力学の関係

まず始めにもっとも簡単な開放系の場合を考えよう．すなわち，部分系 I の体積 V_I，粒子数 N_I が一定で，かつ部分系 II(環境)の温度 T が一定とする．$V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}$ について分布は考えなくてよいから，このとき(9.15)，(9.16)は次のように書ける．

$$\Pr(dE_\mathrm{I}) = \frac{1}{Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T)} \cdot e^{-\frac{1}{kT}E_\mathrm{I}} \tilde{w}_\mathrm{I}(E_\mathrm{I}, V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I})\, dE_\mathrm{I} \qquad (9.20)$$

$$\Pr(d\Gamma_\mathrm{I}) = \frac{1}{Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T)} \cdot \frac{1}{h^{3N_\mathrm{I}} N_\mathrm{I}!} e^{-\frac{1}{kT}H_\mathrm{I}} d\Gamma_\mathrm{I} = \rho_\mathrm{C} d\Gamma_\mathrm{I} \qquad (9.21)$$

これをたんに**カノニカル分布**と呼ぶ．ρ_C はカノニカル分布関数である．$Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T)$ は規格化の係数で**カノニカルな分配関数**という．すなわち，

$$Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T) = \frac{1}{h^{3N_\mathrm{I}} N_\mathrm{I}!} \int_{\Gamma_\mathrm{I}} e^{-\frac{1}{kT}H_\mathrm{I}} d\Gamma_\mathrm{I}$$
$$= \int_{E_\mathrm{I}} e^{-\frac{1}{kT}E_\mathrm{I}} \tilde{w}_\mathrm{I}(E_\mathrm{I}, V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I})\, dE_\mathrm{I} \qquad (9.22)$$

である．$Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T)$ は，部分系 I のハミルトニアン H_I，あるいは状態密度 $\tilde{w}_\mathrm{I}(E_\mathrm{I}, V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I})$ がわかれば完全に決まる．すなわち，部分系 I の分子運動の知識だけから計算できる量である．とくに(9.22)の第 2 式が示すように，分配関数 Z は $\tilde{w}$ のラプラス変換にすぎないこともおわかりだろう．古典力学に従う粒子の場合には(9.21)を，また量子力学の場合にはエネルギー状態密度から(9.20)を使って計算することができる．なお量子力学の場合には，エネルギー固有状態 $E_{\mathrm{I},i}$ $(i=0, 1, 2, \cdots)$ がわかっていれば，(9.20)を次のように書き換えて分配関数 $Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T)$ を計算すると便利である．すなわち，

$$\tilde{w}_\mathrm{I}(E_\mathrm{I}, V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}) = \sum_{i=0}^{\infty} \delta(E_\mathrm{I} - E_{\mathrm{I},i})$$

として(9.22)に代入して，

$$Z(V_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, T) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT}E_{\mathrm{I},i}}$$

である．このとき固有状態 $E_{\mathrm{I},i}$ をとる確率 $\Pr(E_{\mathrm{I},i})$ は

$$\Pr(E_{\mathrm{I},i}) = \frac{1}{Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T)} e^{-\frac{1}{kT}E_{\mathrm{I},i}} \tag{9.23}$$

であることもわかろう．

このように分布関数がわかると，さまざまな熱力学的な量がそれから計算できる．たとえば内部エネルギー$\langle E_{\mathrm{I}} \rangle$は，カノニカル平均として

$$\begin{aligned}\langle E_{\mathrm{I}} \rangle &= \frac{1}{Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T)} \int E_{\mathrm{I}} e^{-\frac{1}{kT}E_{\mathrm{I}}} \tilde{w}(E_{\mathrm{I}}, V_{\mathrm{I}}, N) dE_{\mathrm{I}} \\ &= -\frac{k}{Z} \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \int e^{-\frac{1}{kT}E_{\mathrm{I}}} \tilde{w} dE_{\mathrm{I}} = -k \frac{\partial \log Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\end{aligned}$$

で与えられる．したがって，内部エネルギーは分配関数Zから求まる．一方，これをヘルムホルツの自由エネルギーFと内部エネルギー$\langle E_{\mathrm{I}} \rangle$の関係

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = \langle E_{\mathrm{I}} \rangle d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{P_{\mathrm{I}}}{T} dV_{\mathrm{I}} + \frac{\mu_{\mathrm{I}}}{T} dN_{\mathrm{I}}$$

$$\langle E_{\mathrm{I}} \rangle = \frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}$$

と比べると，

$$F = -kT \log Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T) \tag{9.24}$$

あるいは

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}}$$

であることがわかる．自由エネルギーがわかったので，この他にも分配関数を使って，熱力学的諸量は完全に計算することができる．

例題 9.4

エントロピーS_{I}を分配関数Zで表わせ．

［**解**］ (9.24)より

$$S_{\mathrm{I}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}} = k \log Z + kT \frac{\partial \log Z}{\partial T}$$

である．これは(9.21)のカノニカル分布関数ρ_{C}を使うと，

$$S_{\mathrm{I}} = -k\int \rho_{\mathrm{C}} \log \rho_{\mathrm{C}}\, d\Gamma_{\mathrm{I}} - S_0(N) \tag{9.25}$$

と書ける. ∎

図9.3に示したように分布関数 $\Pr(dE_{\mathrm{I}})$ が非常に鋭く局在することから，その極値(most probable な状態)の付近で分配関数 $Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T)$ を近似計算することができる．$S_{\mathrm{I}}=k\log\tilde{w}_{\mathrm{I}}$, $E_{\mathrm{I}}=E_{\mathrm{I}}^*+\Delta E_{\mathrm{I}}$ ($\Delta E_{\mathrm{I}} \ll E_{\mathrm{I}}^*$) として(9.22)に代入すると，ガウス積分を使って

$$\begin{aligned} Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T) &\doteqdot \int \exp\left[\frac{-1}{kT}\left\{(E_{\mathrm{I}}^* - TS_{\mathrm{I}}^*) - \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 S_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}^2}\right)^* \Delta E_{\mathrm{I}}^2\right\}\right] d(\Delta E_{\mathrm{I}}) \\ &\doteqdot e^{-\frac{1}{kT}(E_{\mathrm{I}}^* - TS_{\mathrm{I}}^*)} \int e^{-\frac{\Delta E_{\mathrm{I}}^2}{2kTC_{\mathrm{I}}}} d(\Delta E_{\mathrm{I}}) \\ &\doteqdot \sqrt{2\pi k C_{\mathrm{I}} T^2}\, e^{-\frac{1}{kT}(E_{\mathrm{I}}^* - TS_{\mathrm{I}}^*)} \end{aligned} \tag{9.26}$$

である．ただし C_{I} は熱力学の関係式

$$C_{\mathrm{I}} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial^2 S_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}^2}\right)^{*-1}_{V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}} = \left(\frac{\partial E_{\mathrm{I}}^*}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}} \tag{9.27}$$

より，部分系Iの定積熱容量である．熱容量は示量性の変数であるから，一般に示量性の変数 X について熱力学的極限では

$$\frac{\log X}{X} \to 0$$

が成り立つことを利用して，(9.26)の対数をとれば，

$$\begin{aligned} &-kT\log Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T) \\ &\quad \doteqdot E_{\mathrm{I}}^* - TS_{\mathrm{I}}^* - kT\log(2\pi k T^2 C_{\mathrm{I}}) \\ &\quad \doteqdot E_{\mathrm{I}}^* - TS_{\mathrm{I}}^* \end{aligned} \tag{9.28}$$

であることがわかる．右辺は極値におけるヘルムホルツの自由エネルギー F^* であるから，結局(9.24)と比べて

$$F^* = -kT\log Z = F \tag{9.29}$$

が示される．要するに，これから most probable な状態のもつ熱力学的諸量はカノニカル平均から得られるものと同一であることが結論できる．他の熱力学的な量，たとえば圧力 P_{I}^*，化学ポテンシャル μ_{I}^*，エントロピー S_{I}^* などは，

$$
\begin{aligned}
P_{\mathrm{I}}{}^* &= -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{I}}{}^*}{\partial V_{\mathrm{I}}}\right)_{T,N_{\mathrm{I}}} = kT\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V_{\mathrm{I}}}\right)_{T,N_{\mathrm{I}}} \\
\mu_{\mathrm{I}}{}^* &= \left(\frac{\partial F_{\mathrm{I}}{}^*}{\partial N_{\mathrm{I}}}\right)_{T,V_{\mathrm{I}}} = -kT\left(\frac{\partial \log Z}{\partial N_{\mathrm{I}}}\right)_{T,V_{\mathrm{I}}} \qquad (9.30) \\
S_{\mathrm{I}}{}^* &= -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{I}}{}^*}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}}} = k\left(\frac{\partial (T\log Z)}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{I}},N_{\mathrm{I}}}
\end{aligned}
$$

として求められる．比熱や圧縮率，膨張率など部分系Iのすべての熱力学的諸量も同様に分配関数 Z から計算できることになる．さて，これまでは部分系Iの熱力学的量に，すべて極値のマーク(＊)をつけて表現してきたが，これからはそれらをすべて落として書くことにしよう．そうしても混乱はないはずである．

次に，部分系Iの体積 V_{I} が一定で，かつ環境の温度 T，化学ポテンシャル μ が一定の場合の分布関数を考えよう．V_{I} についての分布は落として考えてよいから，(9.15)，(9.16)は

$$
\Pr(dN_{\mathrm{I}}, d\Gamma_{\mathrm{I}}) = \frac{1}{\Xi(V_{\mathrm{I}}, T, \mu)}\frac{1}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}e^{-\frac{1}{kT}(H_{\mathrm{I}}-\mu N_{\mathrm{I}})}dN_{\mathrm{I}}d\Gamma_{\mathrm{I}}
$$

と書ける．これを**グランドカノニカル分布**，あるいは T-μ カノニカル分布と呼ぶ．$\Xi(V_{\mathrm{I}}, T, \mu)$ は規格化の係数で**グランドカノニカルな分配関数**という．N_{I} は整数値だけを取る量であるから積分を和に改めて，

$$
\begin{aligned}
\Xi(V_{\mathrm{I}}, T, \mu) &= \sum_{N_{\mathrm{I}}=0}^{\infty}\frac{e^{\frac{\mu N_{\mathrm{I}}}{kT}}}{h^{3N_{\mathrm{I}}}N_{\mathrm{I}}!}\int e^{-\frac{1}{kT}H_{\mathrm{I}}}d\Gamma_{\mathrm{I}} \\
&= \sum_{N_{\mathrm{I}}=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N_{\mathrm{I}}}{kT}}\int e^{-\frac{1}{kT}E_{\mathrm{I}}}\tilde{w}_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}} \\
&= \sum_{N_{\mathrm{I}}=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N_{\mathrm{I}}}{kT}}Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T)
\end{aligned}
$$

と表わせる．ここで右辺の $Z(V_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}, T)$ は(9.22)で計算したカノニカルな分配関数である．グランドポテンシャル Ω との関係は，

$$
\Omega = -P_{\mathrm{I}}V_{\mathrm{I}} = -kT\log\Xi(V_{\mathrm{I}}, T, \mu) \qquad (9.31)
$$

が，(9.24)を導いたのと同様な考察から得られる．

フェルミ分布とボーズ分布

分配関数の計算例を一つ示そう．量子力学によれば，一つの固有状態を占める電子の数は 0 か 1 である．スピンの自由度まで考えても，一つのエネルギー固有状態に二つ以上は入れない．これをパウリの排他原理という．一方，光子(フォトン)は一つの固有状態をいくつも占めることができる性質をもつ．電子のように状態の占有について制約を受ける粒子を**フェルミ粒子**といい，もう一方の性質をもつ粒子を**ボーズ粒子**という．フェルミ粒子には電子，陽子，中性子などがあり，半整数スピンをもつ．これに対して，ボーズ粒子は整数スピンをもつことが知られている．光子の他に水素原子のように偶数個のフェルミ粒子からなる粒子もボーズ粒子である．

分配関数の具体的計算は，このような量子力学からの制約を考慮に入れて行う必要がある．ここでは相互作用のないフェルミ粒子やボーズ粒子の集団，すなわち理想量子気体に対して統計分布を導いてみよう．

各エネルギー固有値 ε_l の状態に n_l 個の粒子が入っているとして，グランドカノニカルな分配関数 Ξ は定義に従って計算する．粒子数 N のときのカノニカルな分配関数を Z_N とすれば，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{1}{kT}\mu N} Z_N$$

$$Z_N = \sum_{\{n_l\}} e^{-\frac{1}{kT}\sum_l n_l \varepsilon_l} \qquad \left(\text{ただし，}\sum_l n_l = N\right)$$

だから，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\left[\sum_{\{n_l\}} e^{\frac{1}{kT}\sum_l(\mu-\varepsilon_l)n_l}\right] \tag{9.32}$$

である．ただし，$\{n_l\}$ は $\sum_l n_l = N$ の条件をみたす $n_1, n_2, \cdots$ についての和を表わしている．後で N についての和をとるから，結局 n_l について先に独立に和をとっておけばよいので，

$$\Xi = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum\cdots e^{\frac{1}{kT}\sum_l(\mu-\varepsilon_l)n_l} = \prod_l \sum_{n_l} e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)n_l}$$

である．

したがって，フェルミ粒子の場合，分配関数 Ξ_F は $n_l=0,1$ として

$$\Xi_F = \prod_l (1+e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)}) \tag{9.33}$$

である．また，ボーズ粒子の分配関数 Ξ_B に対しては $n_l=0,1,2,\cdots$ として等比級数の和を計算すれば，

$$\Xi_B = \prod_l \frac{1}{1-e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)}} \tag{9.34}$$

である．両者を合わせて，

$$\Xi = \prod_l \left[1\pm e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)}\right]^{\pm} \tag{9.35}$$

と書くことにする．± はそれぞれ Ξ_F, Ξ_B に対応する．

1 粒子の固有状態 ε_l に n_l 個の粒子が入っている確率 $\mathrm{Pr}(n_l)$ は，再びグランドカノニカル分布関数を n_l を除いて足し合わせれば得られる．すなわち，

$$\mathrm{Pr}(n_l) = \frac{e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)n_l}}{\Xi}\left[\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_{l'}\}} e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_{l'})n_{l'}}\right] \tag{9.36}$$

[ ] の部分は n_l 以外の変数 $n_1, n_2, \cdots, n_{l-1}, n_{l+1}, \cdots$ についての計算であるから，(9.32) から (9.33) を導いたのと同様に，

$$\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_{l'}\}} e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_{l'})n_{l'}} = \prod_{l'\neq l}\sum_{n_{l'}} e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_{l'})n_{l'}}$$

となる．したがって (9.36) は，

$$\mathrm{Pr}(n_l) = \frac{e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)n_l}}{\sum e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)n_l}} \tag{9.37}$$

である．一つのエネルギー固有状態 ε_l にいる平均の粒子数 $\bar{n}_l$ は

$$\begin{aligned}\bar{n}_l &= \sum_{n_l} n_l \,\mathrm{Pr}(n_l) = kT\frac{\partial}{\partial\mu}(\log\sum_{n_l} e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)n_l}) \\ &= \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon_l-\mu)}\pm 1}\end{aligned} \tag{9.38}$$

（ただし ± のうち，＋ がフェルミ粒子，－ がボーズ粒子）

と書ける．フェルミ粒子，ボーズ粒子に対してそれぞれを**フェルミ分布関数**，**ボーズ分布関数**と呼ぶ（図 9.4）．

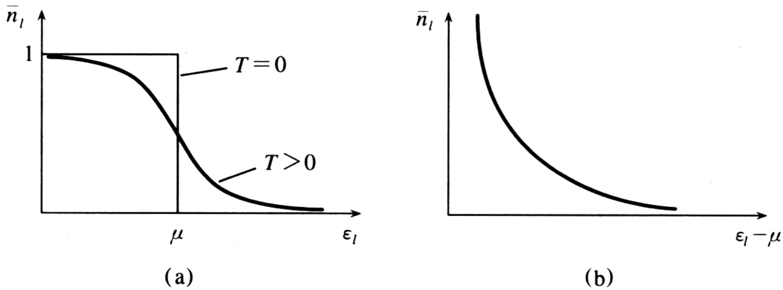


図 9.4 フェルミ分布関数(a)とボーズ分布関数(b)

例題 9.5

量子気体のエントロピーを計算してみよう．

［解］ グランドカノニカルな分配関数 Ξ((9.35))と熱力学的量の関係 $PV=kT\log\Xi$((9.31))より，

$$S=\frac{\partial(kT\log\Xi)}{\partial T}=\pm k\sum_l\log(1\pm e^{\frac{1}{kT}(\mu-\varepsilon_l)})-\frac{1}{T}\sum_l\frac{\mu-\varepsilon_l}{e^{\frac{1}{kT}(\varepsilon_l-\mu)}\pm1}$$

であり，(9.38)を書き換えた式

$$\log\frac{1\mp\bar{n}_l}{\bar{n}_l}=\frac{1}{kT}(\varepsilon_l-\mu)$$

を上の式に代入すれば，

$$S=-k\sum_l[\bar{n}_l\log\bar{n}_l\pm(1\mp n_l)\log(1\mp n_l)] \qquad (9.39)$$

となる．± 記号の上の方がフェルミ気体，下がボーズ気体である． ▌

ここで示したように分配関数は粒子の性質にまで遡って計算することが必要になる．もう一つの例として，たとえば調和振動子系の分配関数も，量子論で計算したものと古典論で計算したものとは違う．それに応じて古典系と量子系の熱力学的性質の違いが論じられる．いくつかの練習問題にあたって，分配関数やそれから導かれる熱力学的量の具体的計算に慣れてほしい．

ボルツマン因子の意味

系の分配関数は，$e^{-H_1/kT}$ などのボルツマン因子とエネルギー状態密度 $\tilde{w}$ との二つの部分から決定される関数である．$\tilde{w}$ は系の力学的性質を反映する部分であり，注目する系の個別的な違いがここに表わされている．ではこれに対して，ボルツマン因子の方は何を表わしているだろうか．ボルツマン因子が系の力学的性質とは無関係なまったく確率的な，あるいは統計的な効果として理解できることを示そう．

いまある大きさの体積 V をまったくデタラメに二つの部分 V_1, V_2 に分割する問題を考えよう．一方が V_1 と V_1+dV_1 の間の値をもち，もう一方が V_2 と V_2+dV_2 の間の値をもつ確率 $\mathrm{Pr}(V_1, V_2)dV_1dV_2$ は，前と同じ考察から，

$$\mathrm{Pr}(V_1, V_2)dV_1dV_2 \propto \delta(V-V_1-V_2)dV_1dV_2 \tag{9.40}$$

である．

V_1 だけに注目して，V_1 と V_1+dV_1 の間にある確率 $\mathrm{Pr}(V_1)dV_1$ を求めるには，(9.40)を V_2 で積分すればよいからデルタ関数の性質を使って，

$$\mathrm{Pr}(V_1)dV_1 \propto dV_1$$

である．規格化定数も入れて書けば，

$$\mathrm{Pr}(V_1) = \frac{1}{V} \qquad (0 \leqq V_1 \leqq V) \tag{9.41}$$

である．同様に三つの部分に分ける場合には

$$\mathrm{Pr}(V_1, V_2, V_3)dV_1dV_2dV_3 \propto \delta(V-V_1-V_2-V_3)dV_1dV_2dV_3$$

であるから，やはり V_1 だけに注目して，その分布を求めれば，

$$\mathrm{Pr}(V_1) = \frac{2}{V^2}(V-V_1) \qquad (0 \leqq V_1 \leqq V) \tag{9.42}$$

となる．図9.5に示すように，V_1 が大きくなるにつれて確率は小さくなってゆく．

一般に体積 V を n 個の部分に分割する場合には，その中の一つが V_1 と V_1+dV_1 の間の値をもつ確率 $\mathrm{Pr}(V_1, n)dV_1$ は

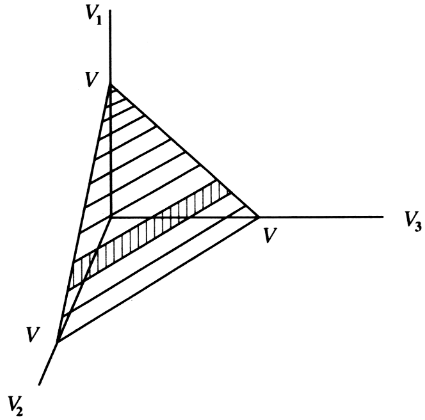


図 9.5　一定の体積 V を適当に V_1, V_2, V_3 の三つの部分に分割する確率.

$$\Pr(V_1, n)\,dV_1 = \frac{n-1}{V^{n-1}}(V-V_1)^{n-2}dV_1 \qquad (0 \leqq V_1 \leqq V) \qquad (9.43)$$

である.

いま，全体の体積 V を非常に大きくとり，各部分ごとの体積 V_i がほぼ一定になるような極限，すなわち熱力学的極限を考えることにする.

$$\frac{V}{n} = v = \text{一定} \qquad (n\to\infty)$$

このときの $\Pr(V_1, n)$ を $\Pr(V_1)$ とすれば，(9.43)は

$$\Pr(V_1) = \frac{n-1}{v^n}\left(1-\frac{V_1}{nv}\right)^{n-2} \qquad (n\to\infty)$$

$$= \frac{1}{v}e^{-\frac{V_1}{v}} \qquad (9.44)$$

となる．これは分配関数に現われてきたボルツマン因子に他ならない．エネルギー E_1，粒子数 N_1 についてのボルツマン因子も同様である.

要するに，ボルツマン因子とは，非常に大きな体系，つまり熱力学的極限にある体系から取り出した一つの標本がもつ先験的確率という意味があったことがわかる(図 9.6)．これは注目する系が古典的な系であろうと，量子力学的な系であろうと変らない純粋に確率的な因子である．こう考え

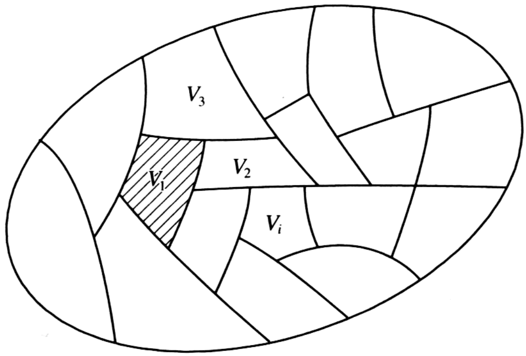


図 9.6　非常に大きな母集団(アンサンブル)の中の一つの標本が実現する確率がボルツマン因子である.

ると，分配関数の方法は非常に大きい統計母集団の中で一つの標本が平均的にもつエネルギー状態密度を使って熱力学的関数やそのゆらぎを議論する方法であると言ってよい. そのようなところから分配関数の理論をアンサンブル(統計母集団)理論とも呼ぶ.

ポイント 10

エルゴード問題

❖ ❖ ❖

これまでは系が熱平衡状態にあるときの統計力学の考え方を学んできた．ここからは少し視野を広げて，巨視的状態の時間変化に注目しよう．
ポイント 4 で学んだように，巨視的な系はエントロピー増大則に従い，ただ一つの熱平衡状態に向かって緩和する．緩和現象はエントロピー生成を伴う不可逆現象であった．ではなぜ巨視的な系には不可逆変化が発生するのか．また，その変化はどう記述できるのか．ここでは分布関数の方法によってボルツマン方程式を導き，エントロピーの原理が成立する根拠を多体系の力学から理解しよう．

$\boldsymbol{\mu}$ 空間の分布関数

体積 V の箱に質量 m の N 個の気体分子が入っているものとする．i 番目の粒子の運動量，座標を $\boldsymbol{p}_i(t), \boldsymbol{q}_i(t)$ とする．アボガドロ数ほどの膨大な数の分子は，それぞれ違った速度で運動し，分子同士の衝突によって，その速度は方向や大きさを頻繁に変えながら不規則に変化している．また箱の中の粒子の密度は時間的にも空間的にも変動しながら，系は熱平衡状態へと近づいてゆく．そのような平衡状態への接近過程やゆらぎの性質を含めて，物質の巨視的性質を調べるのが分布関数の方法である．

いま運動量が $\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$ の間の値をもち，座標が $\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{q}+d\boldsymbol{q}$ の間に入っている粒子の個数を $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$ と書こう．十分に長い時間が経つと，気体は熱平衡状態に達し，箱の中の粒子数密度は，どの場所でも一定の値をもつようになる．また粒子の速度分布は前に学んだようにマックスウェル-ボルツマン分布に従うようになる．$(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ の張る 6 次元空間を **$\boldsymbol{\mu}$ 空間**と呼ぶ(図 10.1)．N 個の粒子の状態はそれぞれ，μ 空間の点として表わされている．$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ を μ 空間の**粒子数密度**，あるいはたんに**分布関数**という．

分布関数の規格化は

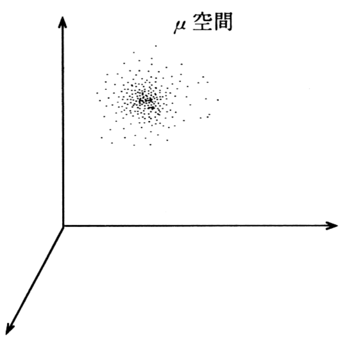


図 10.1 μ 空間の分布関数 $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ は非常に多くの(N 個)粒子の分布を決定する．

$$\iint n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\, d\boldsymbol{p} d\boldsymbol{q} = N \tag{10.1}$$

で与えられ，場所ごとの粒子数密度 $\rho(\boldsymbol{q}, t)$ は

$$\rho(\boldsymbol{q}, t) = \int n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\, d\boldsymbol{p} \tag{10.2}$$

と書ける．μ 空間は 6 次元であるから，ポイント 7 で述べた Γ 空間と比べると圧倒的に小さい空間である．しかし，Γ 空間の 1 点に対応して μ 空間の分布関数が一つ決まるので気体の状態は μ 空間での分布関数 $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ にも反映されている．

例題 10.1

温度 T で熱平衡状態にある理想気体の μ 空間の分布関数 $n_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ はどう表わされるか．

［解］ $\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{q}+d\boldsymbol{q}$ の間に入っている粒子数は $\dfrac{d\boldsymbol{q}}{V}N$ であり，$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$ の間に入っている粒子数はマックスウェル-ボルツマン分布を使って，

$$Ne^{-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mkT}}(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}d\boldsymbol{p}$$

である．したがって，座標が $\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{q}+d\boldsymbol{q}$ の間にあって，運動量が $\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$ の間にある粒子数 $n_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})\, d\boldsymbol{p} d\boldsymbol{q}$ は

$$n_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})\, d\boldsymbol{p} d\boldsymbol{q} = \frac{N}{V}(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mkT}} d\boldsymbol{p} d\boldsymbol{q}$$

である． ▮

μ 空間の粒子の分布は，図 10.1 に示すように分子があるところに非常に鋭く局在し，粒子がないところは $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)=0$ である．したがって，$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ は粒子の運動に伴って時間的にも非常に激しく変動する関数である．そのような分布関数を厳密に決定するにはすべての粒子の運動を完全に解かなくてはならないわけだが，それはとうてい手に負えないほど困難なことである．そこで，物理的に許される近似や仮定の範囲で分布関数の性質を調べることが必要になってくる．分布関数の知見から物質のくわしい性質を知ってゆこうとする理論を一般に**運動論的理論**(kinetic theory)と呼んでいる．力学理論がミクロな個々の粒子運動の法則を明らか

にし，熱力学や流体力学が10^{23}個程度のマクロな粒子集団の法則を明らかにすることと対比して言えば，運動論的理論は，ミクロとマクロの中間に位置する粒子集団の運動論的性質を探究する．たとえば数個から数千個程度の粒子集団の法則をも含めて，ミクロからマクロまでの全領域にわたる物質運動の理解を深めようとする理論である．

例題 10.2

ポイント6で学んだファン・デル・ワールス状態方程式の相共存の状態でμ空間の分布関数はどのようなものかを考えてみよう．

［**解**］ 図10.2に示すように相共存状態では，低密度の気相と高密度の液相が空間的に分布していることが予想される．実際には重力の効果で液体は箱の下の方に溜まってくるが，気相の中からも小さな液体の粒(液滴)が形成されたり，それが消えたりする動的なゆらぎの現象が見えるはずである．それに応じてμ空間の中に，密度の高い部分と低い部分が入りまじって複雑な変化をする．一方，運動量の分布関数は，カノニカル分布のところで学んだように，気相，液相の双方において同一の温度で決まる共通のマックスウェル-ボルツマン分布をしている． ▮

分布関数に対する最も基本的な物理的近似は，$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$がそれぞれの変数に対して滑らかな関数と考えることである．実際には粒々の分子の集

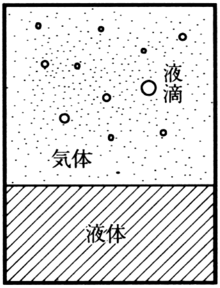


図10.2 相共存の状態では小さな液滴ができたり，消えたりする動的なゆらぎの現象が発生している．

合ではあるが，それが無数にあることによって，ちょうど雲か霧のように μ 空間の中でほとんど連続体，あるいは流体として運動していると考えるわけである．このような考え方を空間的な**粗視化の近似**という．粗視化された分布関数は，一般には粒々の分子集合から決まる分布関数(微視的分布関数)とは違うものであるが，著しい非平衡状態を除けば十分に良い近似になっている．これからは粗視化した分布関数 $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ を考えてゆこう．

μ 空間の中を流れる流体に対しても連続の式

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\left(\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}n\right)+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}}\left(\frac{d\boldsymbol{q}}{dt}n\right)=0 \tag{10.3}$$

は常に成立する．一方，その流体の速度場は

$$\begin{aligned}\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}&=-\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)}{\partial \boldsymbol{q}}\\ \frac{d\boldsymbol{q}}{dt}&=\frac{1}{m}\boldsymbol{p}\end{aligned} \tag{10.4}$$

である．ただし，$\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)$ は i 番粒子 $\boldsymbol{q}_i$ による $\boldsymbol{q}$ の場所でのポテンシャルである．これを代入して連続の式は，

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)}{\partial \boldsymbol{q}}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{p}} \tag{10.5}$$

となる．これは粗視化された分布関数が満足する厳密な式であるが，これを解くにはやはり右辺に入っている $\boldsymbol{q}_i (i=1, 2, \cdots, N)$ が完全にわかっていなければならないので，残念ながら役に立たない．さらに近似をする必要がある．

一番簡単な近似は，位置 $\boldsymbol{q}$ に働く力 $\dfrac{d\boldsymbol{p}}{dt}$ をまわりの粒子$(i=1, 2, \cdots, N)$からの平均的な力 $\langle \boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, t)\rangle$ でおきかえることである．つまり右辺の相互作用ポテンシャルの項を

$$-\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)}{\partial \boldsymbol{q}}\simeq\langle \boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, t)\rangle=-\iint\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}')}{\partial \boldsymbol{q}}n(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}', t)\,d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}' \tag{10.6}$$

とすることである．まわりの粒子$(i=1, 2, \cdots, N)$からの寄与を，まず

$d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$ にある粒子の平均個数 $n(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}', t)\,d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$ で足し合わせ，次にそれを積分するという考え方である．その結果，(10.5)は

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}+\langle \boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, t)\rangle\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{p}}=0 \tag{10.7}$$

となり，圧倒的に単純化されることになる．これを**ブラソフ**(Vlasov)**の式**と呼ぶ．ブラソフの式は分子間の直接相互作用 $\phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)$ の効果を，分布関数で平均した相互作用で近似したものであるから，粒子同士が強い相関をもって運動する場合には適用できないが，粒子密度が低く，かつ粒子同士が遠く離れて相互作用する系にはよく使われる式である．万有引力のような長距離相互作用をもち，しかも衝突のような強い相関がほとんど生じない球状星団のような重力多体系の解析に用いられている．

ボルツマン方程式

気体分子の相互作用は非常に強い短距離力である．少し離れるとほとんど力を及ぼし合わないが，近づくと衝突に近い状態で強く作用する．その結果，衝突前後ではそれぞれの粒子運動に強い相関はないとしても，衝突の最中には非常に強い相関が生み出される．このような粒子集団を統計的に扱うためには，ブラソフの式に代る新しい考え方が必要になる．強い短距離相関を取り入れる考え方が，これから述べるボルツマン方程式である．

(10.5)の右辺を**衝突項**と呼び，$\left(\dfrac{\partial n}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ と書こう．

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\text{coll}}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial \phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_i)}{\partial \boldsymbol{q}}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{p}} \tag{10.8}$$

二つの粒子(衝突)の相関を正しく考慮するために，2粒子の同時分布関数 $f_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)$ を考える．一つの粒子が μ 空間の $d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$ 領域にあり，もう一つの粒子が $d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$ にある同時確率分布が f_2 である．定義から

$$\begin{aligned}&\iint f_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)\,d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'=\frac{1}{N}n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\\&\iiiint f_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'=1\end{aligned} \tag{10.9}$$

である．一つの粒子が $d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$ にある条件の下で，もう一方が $d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$ にあ

る条件確率 $g_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'; \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)$ は，したがって

$$g_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'; \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) = \frac{N}{n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)} f_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) \quad (10.10)$$

である．これを使うと衝突項の i についての和は $\boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}'$ についての積分でおきかえて，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \phi(\boldsymbol{q}, \dot{\boldsymbol{q}}_i)}{\partial \boldsymbol{q}} \frac{\partial n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\left[\sum \frac{\partial \phi}{\partial \boldsymbol{q}} n\right] \\ &= \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\left[(N-1)\left\{\iint g_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'; \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) \frac{\partial \phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}')}{\partial \boldsymbol{q}} d\boldsymbol{p}' d\boldsymbol{q}'\right\} n\right] \\ &= N(N-1) \iint \frac{\partial f_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)}{\partial \boldsymbol{p}} \frac{\partial \phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}')}{\partial \boldsymbol{q}} d\boldsymbol{p}' d\boldsymbol{q}' \quad (10.11)\end{aligned}$$

と書き換えられる．3 行目で $(N-1)$ の因子は，すでに $d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$ に一つの粒子が入っているので残りの総数が $(N-1)$ 個であることを示している．

N 個の粒子から勝手に 2 個とり出したとき，一つが $d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$ に，もう一つが $d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$ に入っているような組合せの総数を $n_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)$ とすれば，

$$n_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) = N(N-1) f_2 \quad (10.12)$$

であるから，(10.11), (10.12) を (10.5) に代入して，結局

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}} = \iint \frac{\partial \phi(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}')}{\partial \boldsymbol{q}} \frac{\partial n_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)}{\partial \boldsymbol{p}} d\boldsymbol{p}' d\boldsymbol{q}' \quad (10.13)$$

が得られる．$n_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t)$ は 2 粒子の分布状態を決める関数で，やはり空間的に粗視化した関数である．(10.13) は (10.5) と同様に粗視化した分布関数 n, n_2 が満足する厳密な関係式である．

(10.13) から分布関数 n を求めるには，まず右辺の n_2 を知らねばならない．しかし，一般には n_2 を知ることの方が，n を知る以上にむずかしい．そこでさらに物理的な仮定を行うことにする．

n_2 は上に述べたように，粒子の相関を表わす関数である．したがって，それぞれの粒子が互いに独立に運動していれば，

$$n_2(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) \simeq n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t) n(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{q}', t) \quad (10.14)$$

とおいてよいことになる．(10.14) を**分子的混沌の仮定**という．短距離力をもつ気体分子の場合には，(10.14) の近似は 2 粒子の衝突の最中には使

えないが，衝突の前後では使うことが許されるはずである．実際，ボルツマンは，

2粒子の座標 $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}'$ の間の距離が非常に小さいときは(10.13)の右辺を衝突の力学で解き，衝突の前後で $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}'$ が離れたときには(10.14)の近似を使う

という考え方で，

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)}{\partial \boldsymbol{q}}$$
$$=\iint[n(\tilde{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{q},t)n(\tilde{\boldsymbol{p}}',\boldsymbol{q}',t)-n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)n(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q}',t)]\frac{1}{\tau_c}d\boldsymbol{q}'d\boldsymbol{p}' \tag{10.15}$$

の方程式を導いた．これを**ボルツマン方程式**と呼ぶ．ここで τ_c は二つの粒子 A, B が短距離力を及ぼし合っている時間(衝突時間)である．また，衝突前に $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{p}'$ の運動量をもっていた A, B 粒子が，衝突後にもつ運動量が $\tilde{\boldsymbol{p}}$, $\tilde{\boldsymbol{p}}'$ である(図 10.3)．

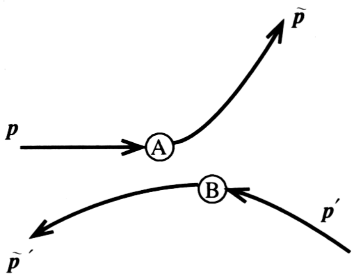


図 10.3　A, B 粒子は衝突によって，$\boldsymbol{p}\to\tilde{\boldsymbol{p}}$, $\boldsymbol{p}'\to\tilde{\boldsymbol{p}}'$ へと運動量を変える．

分子の衝突過程を A 粒子を規準にして，B 粒子の軌跡として描いたものが図 10.4 である．A, B 2 粒子の衝突過程をきちんと力学的に計算すると，衝突前後の相対速度 $\boldsymbol{v}=\frac{1}{m}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})$, $\tilde{\boldsymbol{v}}=\frac{1}{m}(\tilde{\boldsymbol{p}}'-\tilde{\boldsymbol{p}})$ について

$$|\boldsymbol{v}|=|\tilde{\boldsymbol{v}}| \tag{10.16}$$

$$d\boldsymbol{p}\cdot d\boldsymbol{p}'=d\tilde{\boldsymbol{p}}\cdot d\tilde{\boldsymbol{p}}' \tag{10.17}$$

の関係があることがわかる．

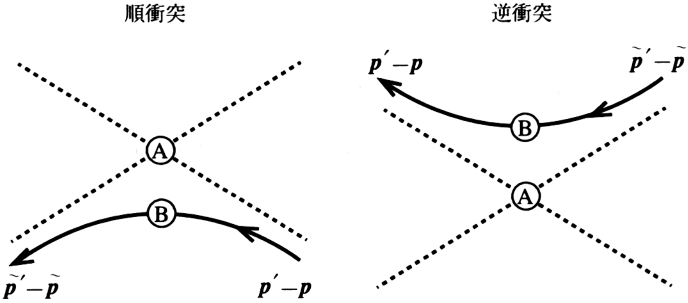


図 10.4　A 粒子に対して B 粒子の相対的な運動量は衝突によって $\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}$ $\to \tilde{\boldsymbol{p}}'-\tilde{\boldsymbol{p}}$ へと変る．これを**順衝突**という．A 粒子を中心に，順衝突軌道を 180° 回転させて，$\tilde{\boldsymbol{p}}'-\tilde{\boldsymbol{p}}\to\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}$ の変化を生じる軌道を**逆衝突**という．順衝突での A, B 粒子の運動量変化は $\boldsymbol{p}\to\tilde{\boldsymbol{p}}$, $\boldsymbol{p}'\to\tilde{\boldsymbol{p}}'$ であり，逆衝突では $\tilde{\boldsymbol{p}}\to\boldsymbol{p}$, $\tilde{\boldsymbol{p}}'\to\boldsymbol{p}'$ である．

◆ ボルツマン方程式の導出 ◆

(10.13)の右辺，衝突項は

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}=\iint\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}}\frac{\partial n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial\boldsymbol{p}}d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$$
$$=\iint\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}}\left(\frac{\partial n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial\boldsymbol{p}}-\frac{\partial n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial\boldsymbol{p}'}\right)d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}'$$
$$=\iint\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}}\left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}'}\right)n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)\,d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q}' \qquad (1)$$

と書き換えられる．1 行目は定義そのもので，2 行目の第 2 項は境界条件から

$$\int\frac{\partial n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial\boldsymbol{p}'}d\boldsymbol{p}'=n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)\Big|_{\boldsymbol{p}'=-\infty}^{\boldsymbol{p}'=\infty}=0$$

として消える．逆衝突での A 粒子の運動量変化を $\Delta\boldsymbol{p}$ とすれば，それと力積との関係から

$$\frac{\boldsymbol{p}-\tilde{\boldsymbol{p}}}{\tau_{\mathrm{c}}}=\frac{\Delta\boldsymbol{p}}{\tau_{\mathrm{c}}}=-\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}}$$
$$\frac{\boldsymbol{p}'-\tilde{\boldsymbol{p}}'}{\tau_{\mathrm{c}}}=\frac{-\Delta\boldsymbol{p}}{\tau_{\mathrm{c}}}=-\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}'}$$

と近似できる．これを(1)に代入し，$\Delta\boldsymbol{p}$ が十分小さいとしてテイラー展開の性質を使えば，

$$\frac{\partial\phi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')}{\partial\boldsymbol{q}}\left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}'}\right)n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)$$
$$=\frac{-\varDelta\boldsymbol{p}}{\tau_c}\left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}'}\right)n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)$$
$$\cong\frac{1}{\tau_c}(n_2(\boldsymbol{p}-\varDelta\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}'+\varDelta\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)-n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t))$$
$$\cong\frac{1}{\tau_c}(n_2(\tilde{\boldsymbol{p}},\tilde{\boldsymbol{p}}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)-n_2(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t))$$

である．ここで，分子的混沌の仮定(10.14)を使うと，結局

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\rm coll}=\iint(n(\tilde{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{q},t)n(\tilde{\boldsymbol{p}}',\boldsymbol{q}',t)-n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)n(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q}',t))\frac{d\boldsymbol{q}'}{\tau_c}d\boldsymbol{p}' \tag{2}$$

となる．ここで $d\boldsymbol{q}'$ についての積分は，実際に衝突を起こす領域 $\boldsymbol{q}'\simeq\boldsymbol{q}$ (τ_c の間に分子間の短距離力が作用する領域)で行う．図10.5に示すように，A粒子の静止座標系で見たとき，中心軸から入射するB粒子までの距離(衝突パラメター)を b とすると，衝突に寄与する領域の(微小)体積は，$d\boldsymbol{q}'=2\pi|\boldsymbol{v}|\tau_c b db$ であるから，(2)に代入して

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\rm coll}=2\pi\iint|\boldsymbol{v}|b(n(\tilde{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{q},t)n(\tilde{\boldsymbol{p}}',\boldsymbol{q},t)-n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)n(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{q},t))dbd\boldsymbol{p}' \tag{3}$$

を得る．

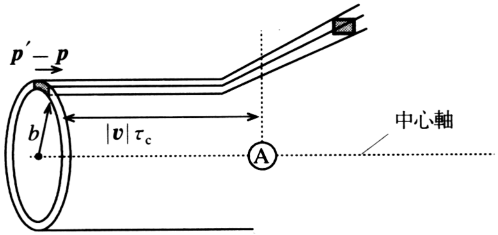


図10.5 順衝突のときA粒子に対して，相対速度 $|\boldsymbol{v}|=\dfrac{|\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}|}{m}$ で入ってきたB粒子のうちで $2\pi|\boldsymbol{v}|\tau_c bdb$ の体積の中にあるものだけが衝突項には寄与する．また逆衝突のときも同様に考えて，やはり $|\tilde{\boldsymbol{v}}|=\dfrac{|\tilde{\boldsymbol{p}}'-\tilde{\boldsymbol{p}}|}{m}$ として，$2\pi|\tilde{\boldsymbol{v}}|\tau_c bdb$ の体積に入っているB粒子だけが衝突項に寄与する．このとき運動量保存の関係から $\tilde{\boldsymbol{v}}=\boldsymbol{v}$ である．

例題 10.3

ボルツマン方程式からエントロピー増大則を導こう.

［**解**］ エントロピー S の定義(9.25)に従って,

$$S = -k\iint n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\log n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} \tag{10.18}$$

$$\frac{dS}{dt} = -k\iint\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)(\log n+1)\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} = -k\iint\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)\log n\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$$

$$= -k\iint\left\{\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}} - \frac{\boldsymbol{p}}{m}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}\right\}\log n\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$$

$$= -k\iint\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}\log n\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} \tag{10.19}$$

である. ここで, 規格化の条件

$$\iint\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} = \frac{d}{dt}\iint n\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} = \frac{dN}{dt} = 0$$

および箱の外では $n=0$ で, 粒子は存在しない, という境界条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}d\boldsymbol{q} = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}\log n\,d\boldsymbol{q} = n\log n\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}}d\boldsymbol{q} = 0$$

を使った.

ボルツマン方程式の衝突項(囲みコラムの(3)式)を代入すれば,

$$\frac{dS}{dt} = -k\iiiint 2\pi b|\boldsymbol{v}|\{n(\tilde{\boldsymbol{p}})n(\tilde{\boldsymbol{p}}') - n(\boldsymbol{p})n(\boldsymbol{p}')\}\log n(\boldsymbol{p})\,dbd\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} \tag{10.20}$$

である. ここで $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ などを単に $n(\boldsymbol{p})$ のように書いた. 積分変数の $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'$ を入れ換えてもよいから, これはまた

$$\frac{dS}{dt} = -k\iiiint 2\pi b|\boldsymbol{v}|\{n(\tilde{\boldsymbol{p}}')n(\tilde{\boldsymbol{p}}) - n(\boldsymbol{p}')n(\boldsymbol{p})\}\log n(\boldsymbol{p}')\,dbd\boldsymbol{p}d\boldsymbol{p}'d\boldsymbol{q} \tag{10.21}$$

と書ける. さらに, ボルツマン方程式は順衝突と逆衝突の役割を入れ換えても成立するから,

$$\boldsymbol{p} \longleftrightarrow \tilde{\boldsymbol{p}}, \quad \boldsymbol{p}' \longleftrightarrow \tilde{\boldsymbol{p}}'$$

と同時に交換した(10.20)と(10.21)の式,

$$\frac{dS}{dt} = -k \iiiint 2\pi b |\tilde{\boldsymbol{v}}| \{n(\boldsymbol{p})n(\boldsymbol{p}') - n(\tilde{\boldsymbol{p}})n(\tilde{\boldsymbol{p}}')\} \log n(\tilde{\boldsymbol{p}}) \, db d\tilde{\boldsymbol{p}}' d\tilde{\boldsymbol{p}} d\boldsymbol{q} \tag{10.22}$$

$$\frac{dS}{dt} = -k \iiiint 2\pi b |\tilde{\boldsymbol{v}}| \{n(\boldsymbol{p}')n(\boldsymbol{p}) - n(\tilde{\boldsymbol{p}}')n(\tilde{\boldsymbol{p}})\} \log n(\tilde{\boldsymbol{p}}') \, db d\tilde{\boldsymbol{p}} d\tilde{\boldsymbol{p}}' d\boldsymbol{q} \tag{10.23}$$

も成立する．ここで(10.16),(10.17)を考慮して(10.20)～(10.23)の左右両辺を加え合わせると,

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{4} \iiiint 2\pi b |\boldsymbol{v}| \left\{ (A-B) \log\left(\frac{B}{A}\right) \right\} db d\boldsymbol{p} d\boldsymbol{p}' d\boldsymbol{q} \tag{10.24}$$

(ただし，$A = n(\tilde{\boldsymbol{p}}) \cdot n(\tilde{\boldsymbol{p}}')$，$B = n(\boldsymbol{p}) \cdot n(\boldsymbol{p}')$)

と書ける．ここで(10.24)式の{ }の部分で，$A \geqq B$ なら $\log\left(\frac{B}{A}\right) \leqq 0$，$A \leqq B$ なら $\log\left(\frac{B}{A}\right) \geqq 0$ であることに注意すれば $(A-B)\log\left(\frac{B}{A}\right) \leqq 0$ であるから，結局

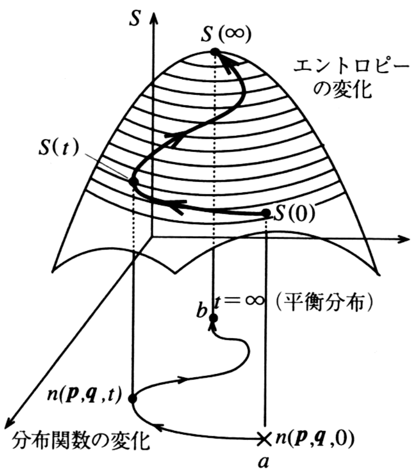


図 10.6　分布関数がボルツマン方程式に従って，a から b まで時間変化をする間に常にエントロピーは増加しつづけ，十分に長い時間の後には最大のエントロピー $S(\infty)$ をもつ熱平衡状態に達する．

$$\frac{dS}{dt} \geqq 0 \tag{10.25}$$

となることがわかる．これはエントロピー増大則に他ならない．等号は熱平衡状態に対応している．図 10.6 に示すように十分時間が経った後には，どんな初期分布 $n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, 0)$ に対しても，$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ は熱平衡分布に接近するという結論がさらに詳しい計算から得られる．∎

時間の矢についての二つのパラドックス

このように，ボルツマンは実に巧妙な仕方でエントロピーの原理を分子の力学法則から導いたわけだが，結果をよく考えてみると，どうも腑に落ちないところがある．実際ボルツマンの方程式は二つの意味で，我々が知っている力学の知識と矛盾しているのである．一つは，ロシュミットが指摘した**可逆性のパラドックス**と呼ばれるものであり，もう一つはツェルメロが指摘した**再帰性のパラドックス**である．一つずつ見てゆこう．

(i) 可逆性のパラドックス

力学のトラジェクトリを $(\boldsymbol{p}(t), \boldsymbol{q}(t))$ とすると，$(-\boldsymbol{p}(-t), \boldsymbol{q}(-t))$ もやはり力学法則に従うトラジェクトリである．つまり図 10.3 に示す運動の速度の向きを逆転して，時間を過去に遡ることによってもとと同じ状態(速度が逆転した)が得られることになる．すなわち，力学の法則は時間の向きに対して対称性をもっている．この性質を**力学の可逆性**と呼ぶ．したがって，$n(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ の変化に沿って

$$\frac{dS}{dt} \geqq 0 \tag{10.26}$$

であったとすれば，時間を逆転した場合 $\tau = -t$ に対しても

$$\frac{dS}{d\tau} = -\frac{dS}{dt} \geqq 0 \tag{10.27}$$

であるはずである．すなわち，エントロピーが増加する現象だけでなく，エントロピーが減る方向にも現象は進むはずである．ところが，ボルツマンの方程式は(10.26)しか成立しないと言っており，これはどこか間違っ

ているに違いないというのがロシュミットのパラドックスの指摘である．ロシュミットの指摘は単にボルツマン方程式にだけ向けられているわけではない．一般的に言えば，

可逆な力学を基礎にして，不可逆性を表現するエントロピー増大則を説明することは原理的に不可能だ

と主張しているわけである．

さて，このパラドックスを解いてみよう．若干こみ入っているが順を追って整理しよう．まず一番最初に導いた厳密な式(10.5)に戻ろう．ここで時間反転したとき，$t\to -\tau$，$\boldsymbol{p}\to -\bar{\boldsymbol{p}}$ に対して，新しい変数 $\tau, \bar{\boldsymbol{p}}$ についても同形の式が成立するのはすぐにわかる．

$$\frac{\partial n}{\partial \tau}+\frac{\bar{\boldsymbol{p}}}{m}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial \phi}{\partial \boldsymbol{q}}\frac{\partial n}{\partial \bar{\boldsymbol{p}}} \tag{10.28}$$

したがって，前と同様に考えれば τ についてのボルツマン方程式も

$$\frac{\partial n}{\partial \tau}+\frac{\bar{\boldsymbol{p}}}{m}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{q}} = \left(\frac{\partial n}{\partial \tau}\right)_{\mathrm{coll}} \tag{10.29}$$

のように得られることは明らかである．これよりエントロピー $S(\tau)$ についても

$$\frac{dS}{d\tau} \geqq 0$$

ということが結論できることになる．時間が過去に向かったときに成立する(10.29)を**反ボルツマン方程式**という．つまり，ボルツマンの使った分子的混沌の仮定の下でエントロピーの変化は，図10.7に示すように，時間が正の向き(t)に対しても，負の向き(τ)に対しても増大することになる．

このように可逆な力学では，もともと二つの方程式，ボルツマン方程式と反ボルツマン方程式の両方が成立しており，その意味でボルツマンの解析自体はけっして力学の可逆性に反したものではない．ボルツマン方程式の意義は，したがって，

時間を正負いずれの向きに見ても，エントロピー増大則が成立する

ことを示した点にある．もちろん我々は未来に向かってだけエントロピー

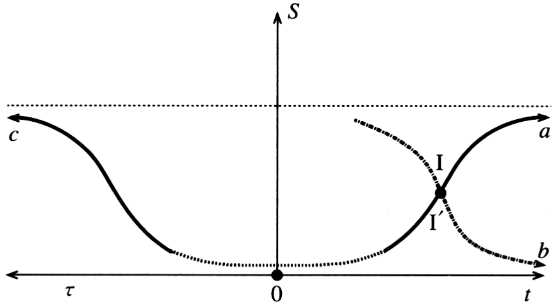


図 10.7　エントロピー S は未来および過去に向かっても増大する．a, c それぞれは，ボルツマン方程式，反ボルツマン方程式によって記述される．実線 a 上の状態 I の速度をすべて反転した状態 I′ に対してボルツマン方程式を解けば，やはりエントロピーは b のように減少する．

増大則を観察しているわけであるが．

ところで，これでロシュミットのパラドックスが解けたわけではない．可逆性のパラドックスの理解をさらに深めよう．反ボルツマン方程式は，簡単に言えば速度の向きを反転させた初期条件に対して，時間を過去に遡る方程式である．したがって，その初期条件の下で時間を未来に追えば，図 10.7 の鎖線 b のようにエントロピーは減少する．つまり，初期条件の違いによって，エントロピーが増大する場合と減少する場合の両方があり得るのである．しかるにボルツマン方程式がエントロピー増大則だけを導くのはなぜか．この疑問に対して明確な解答はエーレンフェストによって与えられた．すなわち，

エントロピーが増大する初期条件は，エントロピーが減少する初期条件に比べて数の上で圧倒的に多い．したがって，確率的にみると $t>0$ に対してはほとんど確実にボルツマン方程式が成立するのである．（エーレンフェストの解釈）

実際ボルツマンは，力学法則に従う分布関数の方程式(10.5)を，非常に巧みな仕方で確率法則に従う方程式(10.15)に書き換えた．すなわち，力

学を確率化することによって不可逆性の本質を抽出できたのである．なお，このようなエーレンフェストの解釈がエルゴード問題における**混合性の理論**を物理的に正しく捉えた説明になっていることは後で述べよう．

さて次にもう一つのパラドックスに進もう．

(ii) 再帰性のパラドックス

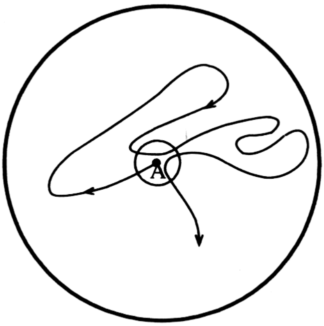
Γ 空間内のトラジェクトリはつねにエネルギー一定の超曲面上にある．エネルギー超曲面が無限に広がらずに有界の広がりをもつとき，ほとんどすべてのトラジェクトリに対して次のようなポアンカレ-ホップの再帰定理が成立している．

ポアンカレ-ホップの再帰定理

1本のトラジェクトリは，初期点の任意の近傍に何度でも再帰する．

つまり，力学状態は非常に長い時間にわたって観察すれば，もととほとんど同じ状態に必ず戻ってくるというのである．ポイント7で述べたように，エネルギー超曲面がエルゴード性をもっていても，またはもっていなくてもよい．それには関係なく必ず初期状態に近い状態に，あるいは完全にもとの状態に戻ってくる．完全にもとに戻る場合は周期運動で，エルゴード的トラジェクトリではない．図10.8に示すように再び戻ってくるまでの時間(再帰時間)は，必ずしも一定ではないが，その平均的な長さ τ_P を**ポアンカレ・サイクル**と呼ぶ．たとえば，周期的なトラジェクトリならば，ポアンカレ・サイクルはその運動の周期に等しい．また，エルゴード的なトラジェクトリに対しては，ポアンカレ・サイクルは非常に大きいことが直観的に予想できる．

数学的に証明されるこのような再帰定理は，エントロピー増大則を真向から否定するものであることは容易に理解できよう．再帰定理によれば，エントロピーが最大に達した後も，再びエントロピーの値が小さい初期状態に近い状態が繰り返し出現する．したがって，エントロピーは増大するだけではなく，必ず減少することがあるはずだ，というのがツェルメロの



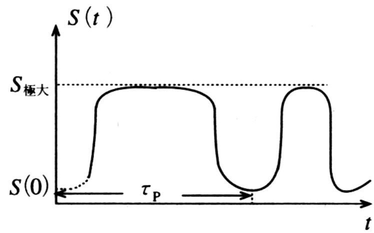


図 10.8 ポアンカレ-ホップの再帰定理．大きな円の内部をエネルギー超曲面と考えると，A 点を通るトラジェクトリは何度でも A 点の近傍に戻ってくる．再帰時間は必ずしも一定ではない．再帰時間の平均的な長さをポアンカレ・サイクルという．これに伴うエントロピー $S(t)$ の変化は(b)のようなものになるはずである．ポアンカレ・サイクルほどの時間 τ_P が経つと必ず初期とほぼ同じエントロピーの状態が出現する．

指摘したパラドックスである．

さて，再帰性のパラドックスも解いておこう．結論を先に述べれば，粒子数 N が非常に大きいことにそれを解く鍵がある．実際，ポアンカレ・サイクル τ_P のオーダーはほぼ，

$$\tau_P \simeq e^{aN} \qquad (a \text{ は正数}) \tag{10.30}$$

と評価できる．巨視的な系，たとえばアボガドロ数ほどの粒子を含む系では，$N \simeq 10^{23}$ として，$\tau_P \simeq e^{a\times 10^{23}}$ が宇宙の年齢よりはるかに大きな値になってしまうからだ．その結果として，再帰現象は事実上，生じないと考えてよいのである．(10.30)を気体の力学から計算するには長い説明が必要であるから，一つのオモチャの系(エーレンフェストの壺)でその結果を理解して頂こう．

◆ エーレンフェストの壺 ◆

いま 1 から $2R$ の番号をつけた $2R$ 個のボールが二つの壺 I, II にわかれて入っている状態を考えよう．はじめに I の壺に入っているボールの数を

n としよう．次に1から $2R$ 番までの数の中からまったくランダムに一つの数を選んで，選ばれた番号のボールを反対のもう一つの壺に入れ換えることにする．そうするとⅠの壺に入っているボールの数は必ず1ずつ時間的に変化することになる．1から $2R$ までの数を選ぶ手順は試行回数ごとに毎回ランダムに行うことにして，Ⅰの壺に入っているボールの数の変化を追ってみよう．それはどんな変化をするだろうか．一つの標本過程をとれば図 10.9 に示すようにその数は不規則に変化することになる．

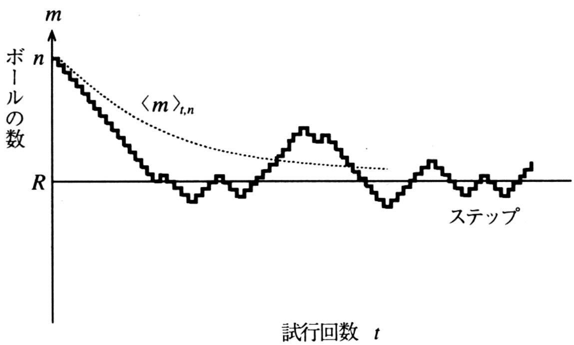


図 10.9 エーレンフェストの壺の一つの標本過程と統計的平均過程 $\langle m \rangle_{t,n}$

もちろん別の標本過程をとってみれば，これとはまったく別の変化が得られる．1回の試行で1から $2R$ の数の中から一つの数を選ぶ仕方の数は $2R$ であるから，s ステップまでの一連試行では $(2R)^s$ 個の標本過程があることになる．このような確率的過程の性質を知るには，時刻 t においてⅠの壺に入っているボールの数が m である確率 $\mathrm{Pr}(m, t\,;\,n)$ を求めればよい．確率 $\mathrm{Pr}(m, t\,;\,n)$ の中に n を含ませたのは，初期のボールの数 n にもその確率は依存するからである．

まず始めに $\mathrm{Pr}(m, t\,;\,n)$ の時間発展の式を導こう．時刻 $t+1$ において m 個のボールを含む状態が実現するためには，時刻 t において $m+1$ 個あるいは $m-1$ 個のボールを含んでいなければならない．$\mathrm{Pr}(m, t+1\,;\,n)$ と $\mathrm{Pr}(m+1, t\,;\,n)$, $\mathrm{Pr}(m-1, t\,;\,n)$ の関係は

$$\mathrm{Pr}(m, t+1\,;\,n) = W_{m+1}^{-}\mathrm{Pr}(m+1, t\,;\,n) + W_{m-1}^{+}\mathrm{Pr}(m-1, t\,;\,n) \quad (1)$$

を満足していなければならない．ここで W_{m+1}^{-} は $m+1$ 個のボールを含む

状態から1回の試行でボールを1個減らす確率，W^{+}_{m-1} は $m-1$ 個のボールを1個増やして m にする確率であり，状態の変化を引き起こす**遷移確率**と呼ばれる．それぞれの遷移確率 W^{-}_{m+1}, W^{+}_{m-1} は，$2R$ 個の数からIの壺のボールの番号を選ぶ確率 $\dfrac{m+1}{2R}$，および $2R$ の数からIIの壺のボールの番号を選ぶ確率 $\dfrac{2R-m+1}{2R}$ に等しい．すなわち，

$$W^{-}_{m+1} = \frac{m+1}{2R}$$

$$W^{+}_{m-1} = 1-\frac{m-1}{2R}$$

を使って，(1)は

$$\begin{aligned}\Pr(m, t+1\,;\, n) &= \frac{m+1}{2R}\Pr(m+1, t\,;\, n)\\ &\quad+\left(1-\frac{m-1}{2R}\right)\Pr(m-1, t\,;\, n)\end{aligned} \tag{2}$$

と表わされる．このように確率の時間変化を記述する方程式を一般に**マスター方程式**と呼ぶ．マスター方程式の解を使うと，Iの壺に入っているボールの平均個数 $\langle m\rangle_{t,n}$ や2乗平均 $\langle m^2\rangle_{t,n}$ は

$$\langle m\rangle_{t,n} = \sum_{m=0}^{2R} m \Pr(m, t\,;\, n)$$

$$\langle m^2\rangle_{t,n} = \sum_{m=0}^{2R} m^2 \Pr(m, t\,;\, n)$$

と書ける．マスター方程式が確率保存則を表現していることは次のようにして確かめられる．

(2)の両辺を $m=0$ から $m=2R$ まで総和すると左辺は確率の規格化から

$$\sum_{m=0}^{2R}\Pr(m, t+1\,;\, n) = 1$$

また，

$$\sum_{m=0}^{2R}\frac{m+1}{2R}\Pr(m+1, t\,;\, n) = \frac{1}{2R}\sum_{m'=0}^{2R} m' \Pr(m', t\,;\, n) = \frac{1}{2R}\langle m\rangle_{t,n}$$

$$\begin{aligned}&\sum_{m=0}^{2R}\left(1-\frac{m-1}{2R}\right)\Pr(m-1, t\,;\, n)\\ &\quad= \sum_{m=0}^{2R}\Pr(m-1, t\,;\, n)-\frac{1}{2R}\sum_{m=0}^{2R}(m-1)\Pr(m-1, t\,;\, n)\\ &\quad= \sum_{m'=0}^{2R-1}\Pr(m', t\,;\, n)-\frac{1}{2R}\sum_{m'=0}^{2R-1}m' \Pr(m', t\,;\, n)\end{aligned}$$

$$= (1-\Pr(2R, t\,;n)) - \frac{1}{2R}(\langle m\rangle_{t,n} - 2R\Pr(2R, t\,;n))$$

$$= 1 - \frac{1}{2R}\langle m\rangle_{t,n}$$

より，やはり右辺も 1 となる．これからマスター方程式が時間発展に伴って全確率が保存すること，すなわち確率保存の式を表現していることがわかる．

さらにエーレンフェストの壺の確率過程が不可逆性をもつことも示せる．平均値 $\langle m\rangle_{t,n}$ の時間変化は，(2)の両辺に m を掛けて m で総和すれば，左辺は $\langle m\rangle_{t+1,n}$ で，右辺の各項も上と同じ工夫をして

$$\sum_{m=0}^{2R}\frac{m(m+1)}{2R}\Pr(m+1, t\,;n)$$

$$= \sum_{m=0}^{2R}\left(\frac{(m+1)^2}{2R} - \frac{m+1}{2R}\right)\Pr(m+1, t\,;n)$$

$$= \frac{\langle m^2\rangle_{t,n}}{2R} - \frac{\langle m\rangle_{t,n}}{2R}$$

$$\sum_{m=0}^{2R}\left(1 - \frac{m-1}{2R}\right)m\Pr(m-1, t\,;n)$$

$$= \sum_{m=0}^{2R}\left((m-1)+1-\frac{(m-1)^2}{2R} - \frac{m-1}{2R}\right)\Pr(m-1, t\,;n)$$

$$= \sum_{m'=0}^{2R-1}\left(m'+1-\frac{m'^2}{2R} - \frac{m'}{2R}\right)\Pr(m', t\,;n)$$

$$= \langle m\rangle_{t,n} + 1 - \frac{\langle m^2\rangle_{t,n}}{2R} - \frac{\langle m\rangle_{t,n}}{2R}$$

となるから，平均個数の変化は結局次の差分方程式

$$\langle m\rangle_{t+1,n} = 1 + \left(1-\frac{1}{R}\right)\langle m\rangle_{t,n}$$

に従う．この解が初期条件 $\langle m\rangle_{0,n} = n$ の下で

$$\langle m\rangle_{t,n} = R + (n-R)\left(1-\frac{1}{R}\right)^t$$

となることがわかる．これはエーレンフェストの壺の巨視的状態が統計的にみると一定の状態に指数関数的に緩和すること，すなわち不可逆過程であることを示している．

この他にもエーレンフェストの壺の性質は，マスター方程式から完全に知ることができるが，それにはかなり長い準備が必要であるから，ここで

は詳細は省いて主な結論だけ整理しておく．

（i） 平均のボールの個数 $\langle m\rangle_{t,n}$ は次のように不可逆性を示す．

$$\langle m\rangle_{t,n} = R+(n-R)\left(1-\frac{1}{R}\right)^t \xrightarrow[t\to\infty]{} R$$

二つの壺に均等に分配される状態が統計的には実現するようになる．

（ii） ボールの個数のゆらぎ $\langle m^2\rangle_{t,n}-\langle m\rangle_{t,n}^2$ は次のように一定値

$$\langle m^2\rangle_{t,n}-\langle m\rangle_{t,n}^2 = (n-R)^2\left(1-\frac{2}{R}\right)^t+\frac{R}{2}\left\{1-\left(1-\frac{2}{R}\right)^t\right\} \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{R}{2}$$

に近づく．

（iii） どんな初期条件 $(m=n)$ から出発しても，無限に長い時間ステップの間に，$0\leqq m\leqq 2R$ のすべての m の状態が何度でも必ず出現する．

（iv） その出現確率 $\mathrm{Pr}(m)$ は，初期条件によらず一定の2項分布，

$$\mathrm{Pr}(m) = \frac{(2R)!}{m!(2R-m)!}\frac{1}{2^{2R}}$$

に近づく．

（v） ボールの数 m の状態が最初に再び出現するまでの再帰時間の統計平均，すなわちポアンカレ・サイクル $\theta(m)$ は

$$\theta(m) = \frac{m!(2R-m)!}{(2R)!}2^{2R} \quad（ステップ）$$

である．

以上の結果は，ポイント7で学んだ分子運動の統計法則と対比させると，それぞれに非常に興味深い内容をもっている．まず(iii)はすべての状態が実現することを主張するから，ちょうどエネルギー超曲面上のトラジェクトリの流れのもつエルゴード性に対応している．(iv)は平衡分布の存在とそれに向かっての不可逆性を示すもので，熱力学第0法則と第2法則に対応している．また，その平衡分布がいわゆる対称の2項分布になっているのは，$2R$ 個のボールを順番をつけずに m 個と $2R-m$ 個に分配する仕方の割合に等しいことを示している．これは 2^{2R} 個のあらゆる可能な状態の中から m と $2R-m$ に分割した微視的状態を選び出す確率に等しく，(8.48)のボルツマンの関係式 $S=k\log W$（ただし $W=1/\mathrm{Pr}(m)$）よりそのエントロピー $S(m)$ は，

$$S(m) = k\log\left(\frac{m!(2R-m)!}{(2R)!}2^{2R}\right)$$

となる．エントロピーの時間変化 $S(\langle m\rangle_{t,n})$ は時間的に単調に増大し，エントロピー最大の状態は $m=R$ で得られる．

(iv), (v)にみるようにポアンカレ・サイクルは平衡分布の逆数になっていることは次のように直観的理解ができる．いま一定のポアンカレ・サイクル $\theta(m)$ で再帰するとすれば，十分長い時間 τ ステップの間に m が実現する平均回数はほぼ $\dfrac{\tau}{\theta(m)}$ である．一方，τ の間に m が発生する回数は $\tau\,\mathrm{Pr}(m)$ である．この両者は等しいから

$$\frac{\tau}{\theta(m)} \doteqdot \tau\,\mathrm{Pr}(m)$$

というわけである．

例題 10.4

エーレンフェストの壺の結果を参考にして，気体分子運動の再帰時間を実際に評価してみよう．

［**解**］ 非常に大きな環境の中に単位体積($V=1\ \mathrm{cm}^3$)の領域を図 10.10 のように考え，その中に入っている粒子数を m としよう．初期に $m=0$，すなわちその部分が真空であったとき，再びそこが真空に戻るまでのポアンカレ・サイクルを求めよう．エーレンフェストの壺の問題で，粒子数が m である確率 $\mathrm{Pr}(m)$ がわかると再帰時間は

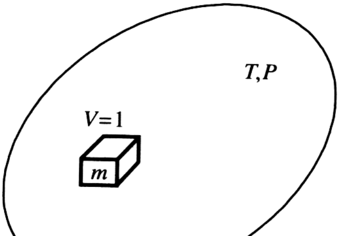


図 10.10 非常に大きい環境の中の小さい部分，たとえば単位体積($V=1$)の領域の中に含まれる粒子数 m の変動はポアソン分布に従っている．

$$\theta(m) \simeq \frac{1}{\Pr(m)} \quad (\text{ステップ}) \tag{10.31}$$

と評価できる．ここで1ステップは単位体積内の粒子数が1個変るに要する時間である．

$\Pr(m)$ は

$$\Pr(m) = \frac{e^{-\bar{N}}(\bar{N})^m}{m!} \tag{10.32}$$

のようにポアソン分布に従うことが知られている．ただし，$\bar{N}$ は1気圧，室温の場合の平均粒子数密度で，ほぼロシュミット数ほどの値($\bar{N} \simeq 10^{18}$)としておく．

次に1ステップは何秒ぐらいかを評価しよう．気体分子の平均速度はほぼ 10^5 cm/秒として，1秒間に単位面積を通過する粒子数は，多く見積っても $10^5 \times 10^{18} = 10^{23}$ 個ほどある．したがって，立方体の六つの面を1秒間に出入りする粒子の総数は，せいぜい $6 \times 10^{23} \simeq 10^{24}$ 個である．よって，単位体積の中の粒子の個数が1個変化する時間は平均的に $1/10^{24} \simeq 10^{-24}$ 秒である．つまり，(10.31)で1ステップ$=10^{-24}$ 秒とおくことにする．

$\theta(m)$ は(10.31), (10.32)より，

$$\begin{aligned} \theta(m) &= \frac{e^{\bar{N}} m!}{(\bar{N})^m} \times 10^{-24} \\ &= \frac{e^{10^{18}} m!}{10^{18m}} \times 10^{-24} \end{aligned}$$

ここで $m=0$(真空)とすれば，$0!=1$, $\bar{N}^0=1$ より

$$\begin{aligned} \theta(m=0) &= e^{10^{18}} \times 10^{-24} \quad (\text{秒}) \\ &\doteqdot 10^{3.17 \times 10^{17}} \quad (\text{年}) \end{aligned} \tag{10.33}$$

という値になる．つまり，初期に真空であった単位体積($1\ \text{cm}^3$)が再び真空に戻るまでの時間は，途方もなく長いことがこのような粗い評価からも理解できよう．真空への気体の自由膨張が不可逆現象であることは，ポイント4で熱力学の立場から学んだことであるが，上の結果は統計力学からの一つの説明となっている．∎

エルゴード問題

エントロピーの増大則，すなわち熱力学第2法則と力学とのパラドックスは上に見たようにほぼ解消できたわけだが，ここでこれまでの結論を多少一般化して整理しておこう.

［I］巨視的な力学的体系には三つの異なる時間スケールがある.

（i）ミクロな現象を表現する時間スケール τ_c

（ボルツマン方程式に現われた衝突時間）

（ii）巨視的な現象を表現する時間スケール τ_r

（エーレンフェストの壺にみられた緩和時間）

（iii）再帰現象を表現するエルゴード的な時間スケール τ_e

（ポアンカレ・サイクル）

粒子数を N とすれば，それぞれの時間スケールのオーダーは

$$\tau_c \simeq O(N^0), \quad \tau_r \simeq O(N), \quad \tau_e \simeq O(e^N)$$

である．それぞれは N のオーダーでまったく違っているので，図 10.11 に示すように各々に対応した現象は明確に分離されて観測されることになる.

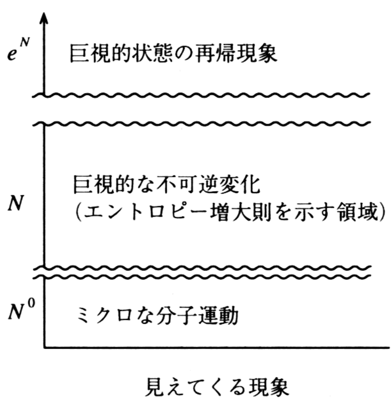


図 10.11　三つの時間スケール

τ_e はほとんど無限大とみなしてよい値である．τ_r は巨視的な現象として変化が見えてくる時間である．たとえば，系の一部に生じた変化が系の全体に波及することによって巨視的な変化は観測される．変化が全体に波及するまでの時間がおおよそ N に比例するわけである．系が全体として示す現象を見るときには，したがって，ミクロな時間スケール τ_c で生じている非常に速い変動をほとんど確率的な微小変化とみなしてよい，というのが先に述べたエーレンフェストの解釈の背景にある意味である．

[II] 分子的混沌の仮定(10.14)は，ミクロな時間スケールで生じる衝突の力学的変化を，ランダムな確率的変動として扱う近似であり，力学を確率化する一つの手段である．このような近似が許されるのは，上に述べたような巨視的な時間 τ_r とミクロな時間 τ_c とが圧倒的に違うからに他ならない．

$$\tau_c \ll \tau_r \ll \tau_e \tag{10.34}$$

本書では多くを述べることができなかったが，時間的に変化する統計力学的現象の多くの理解には，(10.34)の考え方を念頭においておくことが大切である．

[III] 最後に，なぜミクロな時間スケールで生じる現象は適当な確率現象として近似することができるのか．この問題を考えよう．これは確率とは何か，といういわば確率の起原を問うことでもある．サイコロ振りのように，一つの目の出る確率は1/6とあらかじめ決めてかかる立場もたしかにある．そう考えてしまえば，起原などせんさくしないでも済むわけである．しかし，統計力学はあくまでも原子・分子のミクロな力学的素過程から現象の理解を一貫して進めようとする．それでは力学的決定論がいかにして確率的な見方を生み出すのか．

(10.5)や(10.13)で表わされる分布関数は多数粒子についての統計分布を表わす量である．それに対して，ボルツマン方程式(10.15)の表わす量 n は μ 空間の単位体積に粒子を見出す確率分布である．力学的な分布関

数を確率分布関数で近似するところにボルツマン方程式のカラクリがある．これは単に粒子数が非常に多いから統計分布が確率分布になったわけではない．肝じんな点は分子的混沌の仮定を用いて時間発展の法則を力学的法則から確率的法則に変えたところにある．

要するに

> **力学を確率で近似した根拠は，粒子数の多さにあるのではなく，力学的発展法則そのものの中にある．**

そう考えると，ある条件さえ満たされれば，粒子数が少なくても力学的変化を確率的に近似することもできるはずである．実際，ある種の力学的な時間発展が完全に確率的に振舞うことがわかっている．つまり確率の起原はそのような力学的法則に帰着されるわけだ．

では確率を生み出す力学的法則がもつ性質とは何か．簡単にいえばそれはトラジェクトリの不安定性である．具体的には次のような性質である．エネルギー超曲面上に，ほんのわずかだけ離れた2点A, Bを通るトラジェクトリの間の距離 $l(t)$ が，

$$l(t) \propto e^{\lambda t}, \quad l(-t) \propto e^{\lambda t} \qquad (\lambda > 0) \qquad (10.35)$$

を満たすとき，すなわち時間の正負両方向に指数関数的に増大するとき（図 10.12），このような力学系を**不安定な力学系**あるいは**双曲的力学系**と

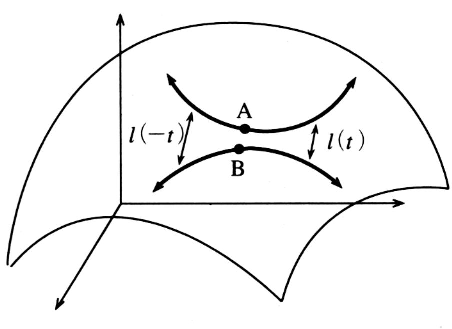


図 10.12　不安定な力学系の2本のトラジェクトリは指数関数的に分離してゆく．

呼ぶ.

不安定な力学系では，ある力学量 $G(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ の長時間平均 $\overline{G}$ がある確率分布 $\rho_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ による相平均 $\langle G\rangle$ に等しい性質，すなわち ポイント 7 で述べたエルゴード性

$$\begin{aligned}\langle G\rangle &= \iint G(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})\,\rho_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q} \\ &= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T G(\boldsymbol{p}(t), \boldsymbol{q}(t))\,dt \\ &= \overline{G} \end{aligned} \tag{10.36}$$

が成り立つことがわかっている. ポイント 7 では，このような分布関数 $\rho_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ を熱平衡状態を表わすエルゴード分布，すなわちミクロカノニカル分布と呼んだ. さらに，それだけではなく，不安定な力学系では時刻 t における任意の分布関数 $\rho(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t)$ は，$t\to\infty$ および $t\to-\infty$ で先のエルゴード分布 $\rho_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ に漸近することも示されている. つまり，

$$\rho_0(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) = \lim_{t\to\pm\infty}\rho(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, t) \tag{10.37}$$

である. 不安定な力学系がもつ(10.37)の性質を**混合性**と呼ぶ. これは，ちょうどボルツマン方程式および反ボルツマン方程式に従う分布関数が熱平衡状態に向かって緩和することに対応しており，不可逆性がこれから説明される. 不安定な力学系では，時間が未来に向かっても過去に向かってもトラジェクトリの相関が指数関数的に失われる. このことが実は先に図10.7で述べたエーレンフェストの解釈を正当化する根拠である.

このように不可逆性の起原も含めて，確率の起原をあくまでも力学系の性質から探求するのがいわゆる**エルゴード問題**である.

あとがき

熱力学・統計力学を学び始めの時期，大学2年生から3年生にかけて1冊の本を最初から最後まで読み通すように心がけるとよい．いちがいにどの本がよいとは言えないが，標準的な教科書はたくさんあるので，講義担当の先生に相談して自分に適したものを決めればよい．大切なことは，どれでも最後まで読み通すということである．そうやってその学問の全体像がほぼわかってくれば，興味も増してくるし，次に進むべき方向も見えてくるからである．

適度な演習問題を解くことも初学者には必要なことである．しかし，私は山ほどたくさんの演習問題を解くようには日頃から薦めてはいない．一つの演習問題を解いたら，その倍ぐらいの時間をかけて，計算の基礎になったことや結果の意味をゆっくり吟味することが大切だと思う．

[1] 久保亮五編：大学演習 熱学・統計力学，裳華房，1961

はまれに見る優れた演習書だと思う．一人で読むのもよいが，セミナーで友人達と議論しながら問題を考えてみるのがよい．

統計力学は物質的自然のあらゆるレベルにおいて，ミクロな理解とマクロな理解とを結びつける方法論を研究する分野である．したがって，“統計力学の研究対象とならないものは何一つとしてない”というわけで，さまざまな対象に応じていろいろな方法が展開されている．大学4年生から大学院にかけて，将来の方向が決まってくる時期にはそれぞれに応じて専門を意識し，すこし進んだ本を読むことが必要になってくる．

初学者向けではないがたとえば，

[2] 戸田盛和，久保亮五他：岩波講座現代物理学の基礎 統計物理学，岩波書店，1972

[3] ランダウ，リフシッツ：統計物理学，岩波書店，1980

[4] スタンリー：相転移と臨界現象，東京図書，1987

[5] 小口武彦：磁性体の統計理論，裳華房，1970

[6] 阿部龍蔵：統計力学第2版，東京大学出版会，1992

[7] アブリコソフ他：統計物理学における場の量子論の方法，東京図書，1970

など，それぞれの専門に応じて読むべき本はたくさんある．これ以後の研究書は指導の先生に相談すればよい．

原子核，素粒子，物性物理，生物物理，宇宙物理などの物理学の諸分野を物理学の縦糸とすれば，統計力学は，それらを共通の方法論で横に結ぶ，いわば横糸のようなものである．そのため，“統計力学とはかくかくしかじかなものだ”と一言では言いづらいところがある．とくに最近は，ミクロとマクロの中間領域，すなわちメゾスコピック領域の研究や膨大な数の神経細胞の集団である脳の研究，さらには地震や生態系などの複雑な統計現象の理解など，多種多様な問題へと統計力学の考え方が広がろうとしている．これもあらゆる階層の自然現象を一貫して理解しようとする統計力学の基本的な姿勢によるところであろう．

熱力学・統計力学という学問が実にユニークな発展をしてきたことは，たとえば

[8] マッハ：熱学の諸原理，東海大学出版会，1978

[9] 山本義隆：熱学思想の史的展開，現代数学社，1986

[10] セグレ：古典物理学を創った人々，みすず書房，1992

[11] ペラン：原子，岩波文庫，1978

などを読んでみるとよくわかる．きっと熱力学・統計力学への興味が一層増すであろう．また，

[12] W. Gibbs: Elements of Statistical Mechanics, Dover

[13] P. & T. Ehrenfest: Conceptual Foundations of Statistical Approach in Mechanics, Dover

[14] E. Fermi: Thermodynamics, Dover

[15] E. Fermi: Notes on Thermodynamics and Statistics, The Univ. of Chicago Press

[16] A. Einstein: Brownian Movements, Dover

なども英語ではあるが薄い本なので友人達とセミナーで読んでみると面白い．有名な科学者が熱力学・統計力学をどう捉えていたかがわかる．

索 引

ア 行

カ 行

サ　行

タ　行

ナ　行

ラ　行

相沢洋二（あいざわ ようじ）

1944年生まれ．

1967年早稲田大学理工学部電気工学科卒．

現在　早稲田大学理工学部応用物理学科教授，理学博士．

専攻　統計物理学，カオス理論．

物理のキーポイント 3

キーポイント熱・統計力学

定価2400円（本体2330円）

1996年7月15日　第1刷発行

著　者　相沢洋二（あいざわようじ）

発行者　安江良介

発行所　株式会社 岩波書店

〒101-02 東京都千代田区一ツ橋2-5-5

電　話　案内 03-5210-4000

印刷・精興社　カバー・錦印刷　製本・中永製本

ISBN 4-00-007958-1　　　Printed in Japan

和達三樹・薩摩順吉編

理工系数学のキーポイント（全10冊）

A5判並製，平均200頁
定価第1〜6冊各2200円

読者がもっとも知りたい疑問や自信のもてない急所を選び，著者自らが学んだ経験を活かして，その攻略法をわかりやすく示す．

1	キーポイント微分積分	川村　清
2	キーポイント線形代数	薩摩順吉・四ツ谷晶二
3	キーポイントベクトル解析	高木隆司
4	キーポイント複素関数	表　実
5	キーポイント微分方程式	佐野　理
6	キーポイント確率・統計	和達三樹・十河　清

（続刊）

7	キーポイント多変数の微分積分	小形正男
8	キーポイント行列と変換群	梁　成吉
9	キーポイントフーリエ解析	船越満明
10	キーポイント偏微分方程式	河村哲也